

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-191713

(P2013-191713A)

(43) 公開日 平成25年9月26日(2013.9.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 31/04 (2006.01)	HO 1 L 31/04 A	5 F 1 5 1
HO 1 L 31/042 (2006.01)	HO 1 L 31/04 R	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2012-56561 (P2012-56561)	(71) 出願人	000005119 日立造船株式会社 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番8 9号
(22) 出願日	平成24年3月14日 (2012.3.14)	(71) 出願人	504132272 国立大学法人京都大学 京都府京都市左京区吉田本町36番地1
		(74) 代理人	110001298 特許業務法人森本国際特許事務所
		(72) 発明者	平岡 和志 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番8 9号 日立造船株式会社内
		(72) 発明者	松田 一成 京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大 学 エネルギー理工学研究所内

最終頁に続く

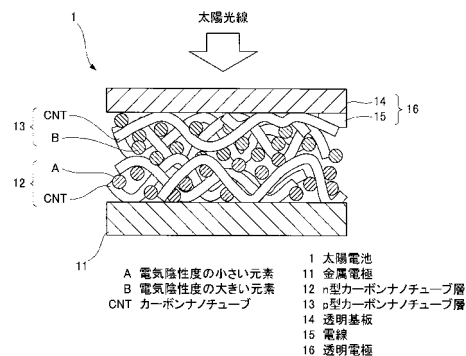
(54) 【発明の名称】 太陽電池およびその製造方法並びに太陽電池装置

(57) 【要約】

【課題】 光電変換効率を高くし得るカーボンナノチューブを用いた太陽電池を提供する。

【解決手段】 金属電極11と透明電極16との間にカーボンナノチューブCNTよりなる発電層が配置された太陽電池1であって、発電層を、カーボンナノチューブに電気陰性度が小さい元素Aを添加してなるn型カーボンナノチューブ層12と、カーボンナノチューブに電気陰性度が大きい元素Bを添加してなるp型カーボンナノチューブ層13とを積層させて形成したものである。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属電極と光を透過し得る電極との間にカーボンナノチューブよりなる発電層が配置された太陽電池であって、

発電層を、カーボンナノチューブに n 型ドーパントを添加してなる n 型カーボンナノチューブ層と、カーボンナノチューブに p 型ドーパントを添加してなる p 型カーボンナノチューブ層とを積層させて形成したことを特徴とする太陽電池。

【請求項 2】

n 型カーボンナノチューブ層と p 型カーボンナノチューブ層との間に、真性半導体としての i 型カーボンナノチューブ層を配置したことを特徴とする請求項 1 に記載の太陽電池

10

【請求項 3】

カーボンナノチューブとして配向性のものを用いたことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の太陽電池。

【請求項 4】

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の小さい物質または電気陰性度の小さい部分を有してカーボンナノチューブに電子を付与する物質を用いたことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の太陽電池。

【請求項 5】

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の大きい物質または電気陰性度の大きい部分を有してカーボンナノチューブから電子を奪う物質を用いたことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の太陽電池。

20

【請求項 6】

金属電極と光を透過し得る電極との間にカーボンナノチューブよりなる発電層が配置された太陽電池の製造方法であって、

一方の電極に、カーボンナノチューブに n 型ドーパントが添加されてなる n 型カーボンナノチューブ層を形成する工程と、

他方の電極に、カーボンナノチューブに p 型ドーパントが添加されてなる p 型カーボンナノチューブ層を形成する工程と、

上記各工程で得られた n 型カーボンナノチューブ層と p 型カーボンナノチューブ層とを

30

を具備したことを特徴とする太陽電池の製造方法。

【請求項 7】

金属電極と光を透過し得る電極との間にカーボンナノチューブよりなる発電層が配置された太陽電池の製造方法であって、

一方の電極の表面に、カーボンナノチューブに n 型または p 型ドーパントが添加されてなる n 型または p 型カーボンナノチューブ層を形成する工程と、

上記工程で得られた n 型または p 型カーボンナノチューブ層の表面に、カーボンナノチューブに p 型または n 型ドーパントが添加されてなる p 型または n 型カーボンナノチューブ層を形成する工程と、

40

上記工程で得られた p 型または n 型カーボンナノチューブ層の表面に他方の電極を形成する工程と

を具備したことを特徴とする太陽電池の製造方法。

【請求項 8】

金属電極と光を透過し得る電極との間にカーボンナノチューブよりなる発電層が配置された太陽電池の製造方法であって、

一方の電極の表面に、カーボンナノチューブに n 型または p 型ドーパントが添加されてなる n 型または p 型カーボンナノチューブ層を形成する工程と、

上記工程で得られた n 型または p 型カーボンナノチューブ層の表面に、ドーパントが添加されない真性半導体としての i 型カーボンナノチューブ層を形成する工程と、

50

上記工程で得られた i 型カーボンナノチューブ層の表面に、カーボンナノチューブに p 型または n 型ドーパントが添加されてなる p 型または n 型カーボンナノチューブ層を形成する工程と、

上記工程で得られた p 型または n 型カーボンナノチューブ層の表面に他方の電極を形成する工程と

を具備したことを特徴とする太陽電池の製造方法。

【請求項 9】

金属電極と光を透過し得る電極との間にカーボンナノチューブよりなる発電層が配置された太陽電池の製造方法であって、

一方の電極の表面に、カーボンナノチューブの当該一方の電極寄り部分に n 型ドーパントが添加されてなる第 1 のカーボンナノチューブ層を形成する工程と、

他方の電極の表面に、カーボンナノチューブの当該他方の電極寄り部分に p 型ドーパントが添加されてなる第 2 のカーボンナノチューブ層を形成する工程と、

上記各工程で得られた両カーボンナノチューブ層をドーパントが添加されない部分が対向するように接合して、n 型カーボンナノチューブ層と p 型カーボンナノチューブ層との間にドーパントが存在しない真性半導体としての i 型カーボンナノチューブ層を形成する工程と

を具備したことを特徴とする太陽電池の製造方法。

【請求項 10】

カーボンナノチューブ層におけるカーボンナノチューブとして配向性のものを用いることを特徴とする請求項 6 乃至 9 のいずれか一項に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 11】

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の小さい物質または電気陰性度の小さい部分を有してカーボンナノチューブに電子を付与する物質を用いることを特徴とする請求項 6 乃至 10 のいずれか一項に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 12】

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の大きい物質または電気陰性度の大きい部分を有してカーボンナノチューブから電子を奪う物質を用いることを特徴とする請求項 6 乃至 10 のいずれか一項に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 13】

請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の太陽電池を用いた太陽電池装置であって、太陽電池の光を透過し得る電極の表面側に、太陽光線を分光させる分光器を配置するとともに、この太陽電池における発電層にて得られた電気を所定電圧に調整する電圧調整器を具備したことを特徴とする太陽電池装置。

【発明の詳細な説明】

【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およびその製造方法並びにこの太陽電池を用いた太陽電池装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

太陽電池として、単結晶、多結晶、アモルファスシリコンからなるシリコン系のもの以外に、カーボンナノチューブを用いたものが提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。

【0003】

この特許文献 1 には、カーボンナノチューブ構造体を用いた光起電力素子として、p 伝導型シリコン基板上に n 伝導型カーボンナノウォールを形成し、さらにこの n 伝導型カーボンナノウォールの表面に p 伝導型カーボンナノウォールを CVD 法により成長させて pn 接合を形成することが記載されている。

【先行技術文献】

10

20

30

40

50

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2007-96136号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1に記載された構成によると、ナノオダの非常に薄いn伝導型カーボンナノウォールの表面に、新たなp伝導型カーボンナノウォールを成長させるようにしているが、土台がナノオダの構造体であるため、その上に成長されるカーボンナノウォールは極めて薄いものとなり、太陽光で励起された電子とホールとを分離し得るエリアを広くとることができず、したがって光電変換効率を高くし得ないという問題がある。なお、n伝導型カーボンナノウォールの表面にp伝導型カーボンナノウォールを厚く成長させることも考えられるが、この場合、単にp伝導型カーボンナノウォールが厚くなるだけで、発電には寄与しないとともに、厚くなることにより太陽光の入射を遮ってしまうという問題が生じる。

10

【0006】

そこで、本発明は、光電変換効率を高くし得るカーボンナノチューブを用いた太陽電池およびその製造方法並びに太陽電池装置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、本発明の請求項1に係る太陽電池は、金属電極と光を透過し得る電極との間にカーボンナノチューブよりなる発電層が配置された太陽電池であって、発電層を、カーボンナノチューブにn型ドーパントを添加してなるn型カーボンナノチューブ層と、カーボンナノチューブにp型ドーパントを添加してなるp型カーボンナノチューブ層とを積層させて形成したものである。

20

【0008】

また、本発明の請求項2に係る太陽電池は、請求項1に記載の太陽電池におけるn型カーボンナノチューブ層とp型カーボンナノチューブ層との間に、真性半導体としてのi型カーボンナノチューブ層を配置したものである。

【0009】

また、本発明の請求項3に係る太陽電池は、請求項1または2に記載の太陽電池におけるカーボンナノチューブとして配向性のものを用いたものである。

30

また、本発明の請求項4に係る太陽電池は、請求項1乃至3のいずれかに記載の太陽電池における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の小さい物質または電気陰性度の小さい部分を有してカーボンナノチューブに電子を付与する物質を用いたものである。

【0010】

また、本発明の請求項5に係る太陽電池は、請求項1乃至3のいずれかに記載の太陽電池における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の大きい物質または電気陰性度の大きい部分を有してカーボンナノチューブから電子を奪う物質を用いたものである。

40

【0011】

また、本発明の請求項6に係る太陽電池の製造方法は、金属電極と光を透過し得る電極との間にカーボンナノチューブよりなる発電層が配置された太陽電池の製造方法であって、

一方の電極に、カーボンナノチューブにn型ドーパントが添加されてなるn型カーボンナノチューブ層を形成する工程と、

他方の電極に、カーボンナノチューブにp型ドーパントが添加されてなるp型カーボンナノチューブ層を形成する工程と、

上記各工程で得られたn型カーボンナノチューブ層とp型カーボンナノチューブ層とを

50

接合する工程とを具備した製造方法である。

【0012】

また、本発明の請求項7に係る太陽電池の製造方法は、金属電極と光を透過し得る電極との間にカーボンナノチューブよりなる発電層が配置された太陽電池の製造方法であって、

一方の電極の表面に、カーボンナノチューブにn型またはp型ドーパントが添加されてなるn型またはp型カーボンナノチューブ層を形成する工程と、

上記工程で得られたn型またはp型カーボンナノチューブ層の表面に、カーボンナノチューブにp型またはn型ドーパントが添加されてなるp型またはn型カーボンナノチューブ層を形成する工程と、

上記工程で得られたp型またはn型カーボンナノチューブ層の表面に他方の電極を形成する工程とを具備した製造方法である。

【0013】

また、本発明の請求項8に係る太陽電池の製造方法は、金属電極と光を透過し得る電極との間にカーボンナノチューブよりなる発電層が配置された太陽電池の製造方法であって、

一方の電極の表面に、カーボンナノチューブにn型またはp型ドーパントが添加されてなるn型またはp型カーボンナノチューブ層を形成する工程と、

上記工程で得られたn型またはp型カーボンナノチューブ層の表面に、ドーパントが添加されない真性半導体としてのi型カーボンナノチューブ層を形成する工程と、

上記工程で得られたi型カーボンナノチューブ層の表面に、カーボンナノチューブにp型またはn型ドーパントが添加されてなるp型またはn型カーボンナノチューブ層を形成する工程と、

上記工程で得られたp型またはn型カーボンナノチューブ層の表面に他方の電極を形成する工程とを具備した製造方法である。

【0014】

また、本発明の請求項9に係る太陽電池の製造方法は、金属電極と光を透過し得る電極との間にカーボンナノチューブよりなる発電層が配置された太陽電池の製造方法であって、

一方の電極の表面に、カーボンナノチューブの当該一方の電極寄り部分にn型ドーパントが添加されてなる第1のカーボンナノチューブ層を形成する工程と、

他方の電極の表面に、カーボンナノチューブの当該他方の電極寄り部分にp型ドーパントが添加されてなる第2のカーボンナノチューブ層を形成する工程と、

上記各工程で得られた両カーボンナノチューブ層をドーパントが添加されない部分が対向するように接合して、n型カーボンナノチューブ層とp型カーボンナノチューブ層との間にドーパントが存在しない真性半導体としてのi型カーボンナノチューブ層を形成する工程とを具備した方法である。

【0015】

また、本発明の請求項10に係る太陽電池の製造方法は、請求項6乃至9のいずれかに記載の製造方法であって、カーボンナノチューブ層におけるカーボンナノチューブとして配向性のものを用いる製造方法である。

【0016】

また、本発明の請求項11に係る太陽電池の製造方法は、請求項6乃至10のいずれかに記載の製造方法であって、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の小さい物質または電気陰性度の小さい部分を有してカーボンナノチューブに電子を付与する物質を用いる製造方法である。

【0017】

また、本発明の請求項12に係る太陽電池の製造方法は、請求項6乃至10のいずれかに記載の製造方法であって、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の大きい物質または電気陰性度の大きい部分を有してカーボンナノチューブから電子を

10

20

30

40

50

奪う物質を用いる製造方法である。

【0018】

さらに、本発明の請求項13に係る太陽電池を用いた太陽電池装置は、請求項1乃至5のいずれか一項に記載の太陽電池を用いた太陽電池装置であって、太陽電池の光を透過し得る電極の表面側に、太陽光線を分光させる分光器を配置するとともに、この太陽電池における発電層にて得られた電気を所定電圧に調整する電圧調整器を具備したものである。

【発明の効果】

【0019】

上記各構成によると、カーボンナノチューブを用いて太陽電池を構成する場合、p型またはn型にされたカーボンナノチューブ層の表面にn型またはp型にされたカーボンナノチューブ層を配置するようにしたので、薄いカーボンナノウォールの表面に、さらにカーボンナノウォールを形成してpn接合を得るものとは異なり、厚いpn接合を得ることができるので、非常に高い光電変換効率を得ることができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0020】

【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に係る太陽電池における発電層のエネルギーバンド図である。

【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に係る太陽電池における発電層のエネルギーバンド図である。

【図5】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。

20

【図6】本発明の実施例に係る太陽電池装置の概略構成を示す斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明の実施例に係る太陽電池およびその製造方法並びにこの太陽電池を用いた太陽電池装置について説明する。

まず、本発明に係る太陽電池の基本的な構成について説明すると、金属電極と光を透過し得る電極（ここでは、透明電極と称して説明するが、光を透過し得る電極には、櫛型電極などの光を通過させ得る電極も含まれる）との間にカーボンナノチューブよりなる発電層が配置された太陽電池であって、上記発電層を、カーボンナノチューブにn型ドーパントが添加されてなるn型カーボンナノチューブ層（膜とも言える）と、カーボンナノチューブにp型ドーパントが添加されてなるp型カーボンナノチューブ層（膜とも言える）とを積層させたものである。

30

【実施例1】

【0022】

まず、本発明の実施例1に係る太陽電池を図1および図2に基づき説明する。

図1に示すように、この太陽電池1は、金属電極11と透明電極16との間に配置される発電層を、カーボンナノチューブCNTにn型ドーパントAを添加してなるn型カーボンナノチューブ層12と、カーボンナノチューブCNTにp型ドーパントBを添加してなるp型カーボンナノチューブ層13とを積層させて形成したものである。

【0023】

40

以下、この太陽電池1について、その製造方法とともに詳しく説明する。

まず、金属電極（例えば、Ag, Au, Cu, In, Pdなどが用いられる）11の表面に、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（物質の一例で、Ba, Ca, K, Li, Mg, Na, Rb, Srなどが用いられる）Aが半導体カーボンナノチューブCNTに真空蒸着またはスパッタリングにより付着（添加の一例である）されてなるn型カーボンナノチューブ層12を形成する。

【0024】

次に、このn型カーボンナノチューブ層12の表面に、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（物質の一例で、N, O, F, Clなどが用いられる）Bが半導体カーボンナノチューブCNTに真空蒸着またはスパッタリングなどよ

50

り付着（添加の一例である）されてなる p 型カーボンナノチューブ層 13 を積層（配置）する。

【0025】

次に、この p 型カーボンナノチューブ層 13 の表面に、窓部材としての透明基板 14 の下面に例えば電線（線状電極とも言える）15 が周期的に（所定間隔おきに）配置されてなる透明電極 16 が積層（配置）される。

【0026】

そして、最後に、側面部材などにて内部を封止することにより太陽電池 1 が得られる。

ところで、上記説明では、n 型若しくは p 型のカーボンナノチューブを得る際に、カーボンナノチューブ CNT に電気陰性度が小さい元素（つまり、カーボンナノチューブに電子を付与する物質）A 若しくは大きい元素（つまり、カーボンナノチューブから電子を奪う物質）B を付着させるように説明したが、例えばこれらの元素（原子）A、B を部分的に含む物質（分子）または分子構造にそのような性質を持った物質を付着させるようにしてもよい（図面では、元素 A と B とを区別するために、異なる斜線を付しており、後述する実施例 2 についても同様である）。また、これらの元素 A、B を付着させる代わりに、これらの元素 A、B をカーボンナノチューブ CNT に内包させるようにしてもよい。さらに、これらの元素 A、B の代わりに、フラーレンやこれらの元素を含む物質を、カーボンナノチューブ CNT の表面に担持若しくはカーボンナノチューブ CNT に内包させるようにしてもよい。勿論、上記以外に、n 型若しくは p 型のカーボンナノチューブを得るのに、元素周期表の第 5 族または第 3 族の元素（原子）をカーボンナノチューブ CNT の炭素原子に置き換えるようにしてもよい。なお、この原子置換については、後述する実施例 2 にも当てはまるものである。

10

20

【0027】

また、n 型カーボンナノチューブ層 12 については、n 型にされたカーボンナノチューブを DMF（ジメチルホルムアミド）などの有機溶媒に分散させ、そして DMF の沸点以上にされたホットプレート上に載置した金属電極 11 の表面にスプレー塗布することにより形成される。場合によっては、金属電極 11 の表面にカーボンナノチューブ層を形成しておき、後から、電気陰性度が小さいまたは大きい元素を付着させてもよい。

【0028】

さらに、n 型カーボンナノチューブ層 12 の表面に形成される p 型カーボンナノチューブ層 13 については、カーボンナノチューブより電気陰性度が大きい元素（物質の一例で、N、O、F、Cl などが用いられる）B を吸着・内包またはこの元素 B を含む物質を真空蒸着、スパッタリングなどより付着されてなる p 型カーボンナノチューブを、上記 n 型カーボンナノチューブ層 12 の表面にスプレー塗布することにより形成される。

30

【0029】

なお、透明基板 14 の下面に配置される線状電極としての電線 15 の代わりに、ITO 膜などの透明導電膜を配置してもよい。

また、上記説明においては、金属電極 11 の表面に、順次、n 型カーボンナノチューブ層 12、p 型カーボンナノチューブ層 13、および透明電極 16 を形成するように説明したが、例えば、金属電極 11 の表面に形成された n 型カーボンナノチューブ層 12 の表面に、透明電極 16 の表面に形成された p 型カーボンナノチューブ層 13 を重ね合わせることにより、太陽電池 1 を得るようにしてもよい。

40

【0030】

さらに、上記説明においては、金属電極側に n 型カーボンナノチューブ層を配置したが、逆に、金属電極側に p 型カーボンナノチューブ層を配置してもよい。

このように、カーボンナノチューブにて太陽電池を構成する場合、p 型にされたカーボンナノチューブ層の表面に n 型にされたカーボンナノチューブ層を配置するようにしたので、背景技術の欄にて説明したように、薄いカーボンナノウォールの表面に、さらにカーボンナノウォールを形成して pn 接合を得るものとは異なり、厚い pn 接合を得ることができ、したがって非常に高い光電変換効率を得ることができる。

50

【0031】

なお、この太陽電池を構成するカーボンナノチューブとしては無配向性のものが用いられるが、配向性を有するものであってもよい。

上記のことを踏まえて、上記実施例に係る太陽電池の製造方法を簡単に説明すると、以下ようになる。

【0032】

この製造方法は、金属電極11と光を透過し得る電極、例えば透明電極16との間にカーボンナノチューブよりなる発電層が配置された太陽電池の製造方法であって、

一方の電極11（または16）に、カーボンナノチューブにn型ドーパントが添加されてなるn型カーボンナノチューブ層12を形成する工程と、

他方の電極16（または11）に、カーボンナノチューブにp型ドーパントが添加されてなるp型カーボンナノチューブ層13を形成する工程と、

上記各工程で得られたn型カーボンナノチューブ層12とp型カーボンナノチューブ層13とを接合する工程とを具備した製造方法である。

【0033】

ここで、図2に基づき太陽電池1のエネルギーバンドについて説明しておく。

図2に係る太陽電池の発電層におけるカーボンナノチューブは、n型およびp型ともに直径1nmの半導体カーボンナノチューブであり、そのバンドギャップ $V_{g_{c_{nt}}}$ は約0.835Vであるが、直径を変化させることにより、カーボンナノチューブのバンドギャップも変化させることができる。半導体カーボンナノチューブの場合は、概ね下記(1)式で表される。

【0034】

$$V_{g_{c_{nt}}} = 0.8352 / d_{t} \quad \dots (1)$$

但し、 d_{t} はカーボンナノチューブの直径である。

すなわち、(1)式で示されるように、カーボンナノチューブの直径を制御することにより、バンドギャップを制御することができる。また、それに応じて、太陽電池から出力される電圧も変化することになる。

【0035】

さらに、n型部分とp型部分とでカーボンナノチューブの直径を変えることができ、この場合バンドギャップが異なるため、種々の波長に対して吸収ピークを持つことになり、より多くの太陽光線のエネルギーを吸収することができる。

【0036】

すなわち、カーボンナノチューブのpn接合部分に太陽光線（光子）が入射すると、価電子帯（充満帯）の電子が伝導帯に励起され、価電子帯にはホールができる。そして、このpn接合部分で発生する内蔵電位により、電子はn型カーボンナノチューブ層に移動し、一方、ホールはp型カーボンナノチューブ層に移動するため、外部に接続された回路に電流が流れる。

【実施例2】

【0037】

次に、本発明の実施例2に係る太陽電池を図3および図4に基づき説明する。

上述の実施例1に係る太陽電池では、発電層をn型カーボンナノチューブ層とp型カーボンナノチューブ層とで形成したが、つまりpn接合として説明したが、本実施例2に係る太陽電池においては、発電層をpin型にしたものである。

【0038】

すなわち、図3に示すように、この太陽電池21は、実施例1で説明したのと同じn型カーボンナノチューブ層12と同じくp型カーボンナノチューブ層13との間に電気陰性度が異なる元素などが付着されない真性半導体としてのi型カーボンナノチューブ層22を配置したものである。なお、このi型カーボンナノチューブ層22における内部のカーボンナノチューブ同士間には、透明絶縁材料（例えば、紫外線硬化樹脂、TEOS、水ガラスなどが用いられる）を含浸させてもよい。含浸させない場合には、カーボンナノチュ

10

20

30

40

50

ーブを真性半導体に保つために不活性ガスで封止が行われる。

【0039】

この太陽電池21の構成を簡単に説明すると、以下のようになる。

この太陽電池21は、金属電極11と光を透過し得る電極、例えば透明電極16との間にカーボンナノチューブよりなる発電層が配置された太陽電池であって、上記発電層を、カーボンナノチューブにn型ドーパントを添加してなるn型カーボンナノチューブ層12とカーボンナノチューブにp型ドーパントを添加してなるp型カーボンナノチューブ層13との間に、真性半導体としてのi型カーボンナノチューブ層22を配置したものである。

【0040】

勿論、実施例2においても、金属電極側にn型カーボンナノチューブ層を配置する代わりに、金属電極側にp型カーボンナノチューブ層を配置してもよい。

また、実施例1同様に、太陽電池を構成するカーボンナノチューブとしては無配向性のものが用いられるが、配向性を有するものであってもよい。

【0041】

また、その製造方法は、金属電極11と光を透過し得る電極、例えば透明電極16との間にカーボンナノチューブよりなる発電層が配置された太陽電池の製造方法であって、

一方の電極11（または16）の表面に、カーボンナノチューブにn型またはp型ドーパントが添加されてなるn型またはp型カーボンナノチューブ層12（または13）を形成する工程と、

上記工程で得られたn型またはp型カーボンナノチューブ層の表面に、ドーパントが添加されない真性半導体としてのi型カーボンナノチューブ層22を形成する工程と、

上記工程で得られたi型カーボンナノチューブ層の表面に、カーボンナノチューブにp型またはn型ドーパントが添加されてなるp型またはn型カーボンナノチューブ層を形成する工程と、

上記工程で得られたp型またはn型カーボンナノチューブ層の表面に他方の電極16（または11）を形成する工程とを具備した製造方法である。

【0042】

なお、図4に、実施例2に係る太陽電池のエネルギーバンド図を示す。

この図は、実施例1におけるp型層とn型層との間にi型層が設けられた場合に相当するもので、このi型層である傾斜電位内に太陽光線（光子）が入射すると価電子帯（充満帯）の電子を伝導帯に励起させて、価電子帯にはホールができる。

【0043】

そして、電子は電位勾配でn型層に移動するとともにホールは電位勾配でp型層に移動するため、外部に接続された回路に電流が流れることになる。

このように、カーボンナノチューブにて太陽電池を構成する場合、n型にされたカーボンナノチューブ層の表面に、i型にされたカーボンナノチューブ層を介して、p型にされたカーボンナノチューブ層を配置するようにしたので、背景技術の欄にて説明したように、薄いカーボンナノウォールの表面に、さらにカーボンナノウォールを形成してpn接合を得るものとは異なり、厚いpn接合を得ることができ、したがって非常に高い光電変換効率を得ることができる。

【実施例3】

【0044】

次に、本発明の実施例3に係る太陽電池を図5に基づき説明する。

上述の実施例2においては、主として、発電層をn型カーボンナノチューブ層、i型カーボンナノチューブ層およびp型カーボンナノチューブ層を積層してなるpin接合にするとともにカーボンナノチューブを無配向性のものとして説明したが、本実施例3に係る太陽電池においては、pin型の発電層を形成するカーボンナノチューブとして配向性を持たせたものである。

【0045】

10

20

30

40

50

以下、この実施例 3 に係る太陽電池 3 1 について、その製造方法とともに詳しく説明する。

図 5 に示すように、まず金属電極（例えば、Ag, Au, Cu, In, Pd などが用いられる）4 1 の表面に、n 型ドーパントであるカーボンナノチューブより電気陰性度が小さい元素（物質の一例で、Ba, Ca, K, Li, Mg, Na, Rb, Sr などが用いられる）A が半導体カーボンナノチューブ CNT に真空蒸着またはスパッタリングにより付着（添加の一例である）された第 1 のカーボンナノチューブ層 4 2 を形成する。このカーボンナノチューブとしては配向性のものが用いられるとともに、金属電極 4 1 とは反対側部分（例えば、長さの 1 / 3 程度）は電気陰性度が小さい元素が添加されない部分が設けられる。すなわち、この第 1 のカーボンナノチューブ層 4 2 には、金属電極 4 1 寄りの n 型カーボンナノチューブ層 4 2 a と、金属電極 4 1 とは反対側部分（例えば、長さの 1 / 3 程度）は電気陰性度が小さい元素が添加されない（ドーパントが行われぬ）真性半導体としての i 型カーボンナノチューブ層 4 2 b とが設けられる。

10

【0046】

次に、この第 1 のカーボンナノチューブ層 4 2 の表面に、p 型ドーパントであるカーボンナノチューブより電気陰性度が大きい元素（物質の一例で、N, O, F, Cl などが用いられる）B が半導体カーボンナノチューブ CNT に真空蒸着またはスパッタリングなどにより付着（添加の一例である）されてなる第 2 のカーボンナノチューブ層 4 3 を積層（配置）する。そして、上記第 1 のカーボンナノチューブ層 4 2 と同様に、このカーボンナノチューブとしては配向性のものが用いられるとともに、上記第 1 のカーボンナノチューブ層 4 2 寄りの部分（例えば、長さの 1 / 3 程度）は電気陰性度が大きい元素が添加されない（ドーパントが行われぬ）部分が設けられている。すなわち、この第 2 のカーボンナノチューブ層 4 3 には、光を透過し得る電極寄りの p 型カーボンナノチューブ層 4 3 a と、金属電極 4 1 寄りの（例えば、長さの 1 / 3 程度）は電気陰性度が大きい元素が添加されない真性半導体としての i 型カーボンナノチューブ層 4 3 b とが設けられている。

20

【0047】

したがって、発電層は、n 型カーボンナノチューブ層 4 2 a と、真性半導体としての i 型カーボンナノチューブ層 4 2 b, 4 3 b と、p 型カーボンナノチューブ層 4 3 a とから構成されていることになる。

【0048】

次に、この p 型カーボンナノチューブ層 4 3 a の表面に、窓部材である透明基板 4 4 の下面に導電部材としての金属カーボンナノチューブ 4 5 および電極部材としての櫛状金属板（櫛状電極ともいう）4 6 が配置されてなる透明電極 4 7 が積層（配置）される。

30

【0049】

なお、これら各カーボンナノチューブ層 4 2, 4 3 において、その一部側だけに元素を添加する場合、配向性のカーボンナノチューブ群の一方の側から、所定の元素を蒸着させればよい（染み込ませることもできる）。すなわち、他方の側には、元素が付着されない部分ができる。そして、何も付着していない部分同士を重ね合わせると、中間部分に i 型カーボンナノチューブ層 4 2 b, 4 3 b が形成されることになる。

【0050】

そして、最後に、側面部材などにて内部を封止することにより太陽電池 3 1 が得られる。

40

ところで、上記説明では、n 型若しくは p 型のカーボンナノチューブを得る際に、カーボンナノチューブ CNT に電気陰性度が小さい元素（つまり、カーボンナノチューブに電子を付与する物質）A 若しくは大きい元素（つまり、カーボンナノチューブから電子を奪う物質）B を付着させるように説明したが、例えばこれらの元素（原子）A, B を部分的に含む物質（分子）または分子構造にそのような性質を持った物質を付着させるようにしてもよい（図面では、元素 A と B とを区別するために、異なる斜線を付している）。また、これらの元素 A, B を付着させる代わりに、これらの元素 A, B をカーボンナノチューブ CNT に内包させるようにしてもよい。さらに、これらの元素 A, B の代わりに、フラ

50

ーレンやこれらの元素を含む物質を、カーボンナノチューブCNTの表面に担持若しくはカーボンナノチューブCNTに内包させるようにしてもよい。勿論、上記以外に、n型若しくはp型のカーボンナノチューブを得るのに、元素周期表の第5族または第3族の元素(原子)をカーボンナノチューブCNTの炭素原子に置き換えるようにしてもよい。

【0051】

また、上記説明においては、金属電極側にn型カーボンナノチューブ層を配置したが、逆に、金属電極側にp型カーボンナノチューブ層を配置してもよい。

上述のことを踏まえて、上記実施例に係る太陽電池の製造方法を、簡単に説明すると、以下ようになる。

【0052】

この製造方法は、金属電極41と光を透過し得る電極、例えば透明電極47との間にカーボンナノチューブよりなる発電層が配置された太陽電池の製造方法であって、

一方の電極41(または47)の表面に、カーボンナノチューブの当該一方の電極寄り部分にn型ドーパントが添加されてなる第1のカーボンナノチューブ層42を形成する工程と、

他方の電極47(または41)の表面に、カーボンナノチューブの当該他方の電極寄り部分にp型ドーパントが添加されてなる第2のカーボンナノチューブ層43を形成する工程と、

上記各工程で得られた両カーボンナノチューブ層をドーパントが添加されない部分が対向するように接合して、n型カーボンナノチューブ層42aとp型カーボンナノチューブ層43aとの間にドーパントが存在しない真性半導体としてのi型カーボンナノチューブ層42b, 43bを形成する工程とを具備した製造方法である。

【0053】

本実施例3に係る太陽電池についても、実施例2のものと同様に、カーボンナノチューブにて太陽電池を構成する場合、n型にされたカーボンナノチューブ層の表面に、i型にされたカーボンナノチューブ層を介して、p型にされたカーボンナノチューブ層を配置するようにしたので、背景技術の欄にて説明したように、薄いカーボンナノウォールの表面に、さらにカーボンナノウォールを形成してpn接合を得るものとは異なり、厚いpn接合を得ることができ、したがって非常に高い光電変換効率を得ることができる。

【0054】

なお、実施例3に係る太陽電池のエネルギーバンド図は、実施例2で示したものと同じであるため、その説明を省略する。

次に、上記各実施例に係る太陽電池を用いた太陽電池装置について説明する。

【0055】

なお、この太陽電池装置は、上記各実施例に係る太陽電池における発電層が複数並列に設けられたもので、すなわちバンドギャップが異なる発電層が複数列でもって並置されたものである。

【0056】

図6に示すように、この太陽電池装置51は、太陽電池52における各発電層52aに太陽光線を例えば5つの波長領域に分光して導くためのプリズムなどの分光器(分光素子と呼ぶこともできる)53と、列状に並置された各発電層52aにて得られた電気を電気配線54を介して導き所定電圧に調整するための電圧調整器(電圧出力回路でもある)55とを具備することで構成されており、その詳細については後述する。なお、図6において、各発電層52aが形成される透明電極16は一体化したものとして図示している。

【0057】

また、分光器53の手前には、太陽光線を集める集光用レンズ部56が配置されている。

この集光用レンズ部56としては、例えば、径の大きさが異なる凸レンズおよび径の大きさが異なるシリンドリカルレンズが用いられている。

【0058】

10

20

30

40

50

すなわち、この集光用レンズ部 5 6 は、径が大きい第 1 凸レンズ 5 6 a と、径が小さい第 2 凸レンズ 5 6 b と、径が大きい第 1 シリンドリカルレンズ 5 6 c と、径が小さい第 2 シリンドリカルレンズ 5 6 d とから構成されている。

【 0 0 5 9 】

したがって、第 1 凸レンズ 5 6 a で集光されて第 2 凸レンズ 5 6 b で太陽光線の幅が調整された後、第 1 シリンドリカルレンズ 5 6 c と第 2 シリンドリカルレンズ 5 6 d とで入射光の短冊化およびその幅の調整が行われて、平行光線で出射することになる。

【 0 0 6 0 】

そして、この平行光線を分光器（プリズム）5 3 により分光光線として太陽電池 5 2（正確には窓部材上）に入射させる。

すなわち、太陽電池 5 2 の各発電層 5 2 a に太陽光線の分光が照射されるように、分光器 5 3 を配置し、分光された光線が、それぞれの波長に対応する発電層 5 2 a の窓部材上に導かれるようにする。

【 0 0 6 1 】

そして、各金属電極 1 1 に電気配線 5 4 を介して電圧調整器 5 5 が接続されて、それぞれ所定の電圧が得られるようにされている。なお、この電圧調整器 5 5 は、発電層 5 2 a に電気配線 5 4 を介して接続された DC / DC コンバータ 5 7 と、これら DC / DC コンバータ 5 7 に電気配線 5 8 を介して接続された電力加算部 5 9 とから構成されて、所定電圧の電力が出力される。なお、DC / DC コンバータ 5 7 は、各発電層 5 2 a から取り出される電圧が同一（所定電圧）となるように調整（変換）するためのものである。

【 0 0 6 2 】

この構成によると、バンドギャップが異なる複数の発電層を有しているため、広範囲の波長の太陽光のエネルギーを吸収することができるので、高効率の太陽電池装置が得られる。

【 0 0 6 3 】

ところで、上述した各実施例で説明したカーボンナノチューブとしては、シングルウォールカーボンナノチューブまたはダブルウォールカーボンナノチューブが用いられる。なお、マルチ（3 つ以上）ウォールカーボンナノチューブを用いた場合には、金属カーボンナノチューブが含まれる確率が高くなって p n 部同士が導通するため、太陽光による発電機能が悪くなる。

【 符号の説明 】

【 0 0 6 4 】

A	電気陰性度の小さい元素
B	電気陰性度の大きい元素
C N T	カーボンナノチューブ
1	太陽電池
1 1	金属電極
1 2	n 型カーボンナノチューブ層
1 3	p 型カーボンナノチューブ層
1 4	透明基板
1 5	電線
1 6	透明電極
2 1	太陽電池
2 2	i 型カーボンナノチューブ層
3 1	太陽電池
4 1	金属電極
4 2	第 1 のカーボンナノチューブ層
4 2 a	n 型カーボンナノチューブ層
4 2 b	i 型カーボンナノチューブ層
4 3	第 2 のカーボンナノチューブ層

10

20

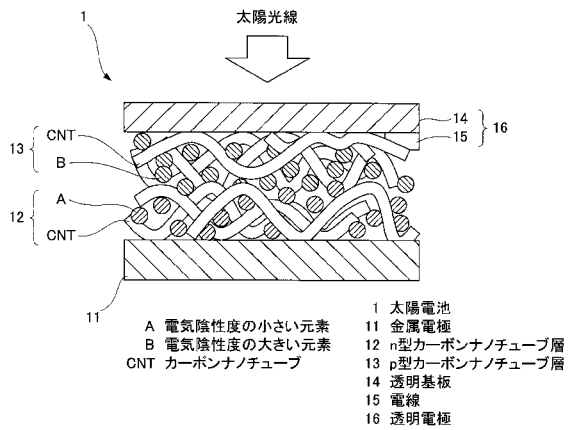
30

40

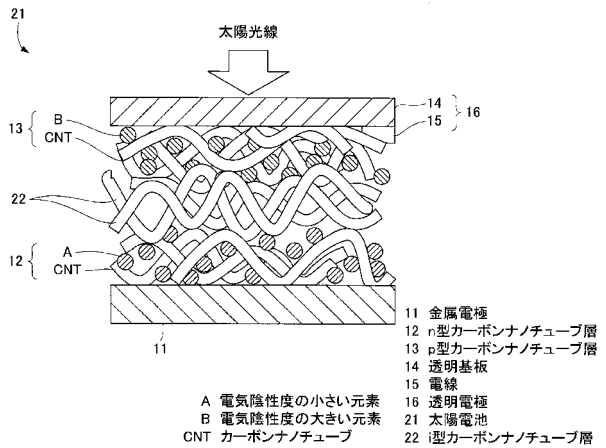
50

- 4 3 a n型カーボンナノチューブ層
- 4 3 b i型カーボンナノチューブ層
- 4 4 透明基板
- 4 5 金属カーボンナノチューブ
- 4 6 櫛状金属板
- 4 7 透明電極
- 5 1 太陽電池装置
- 5 2 太陽電池
- 5 2 a 発電層
- 5 3 分光器
- 5 4 電圧調整器
- 5 6 DC / DCコンバータ

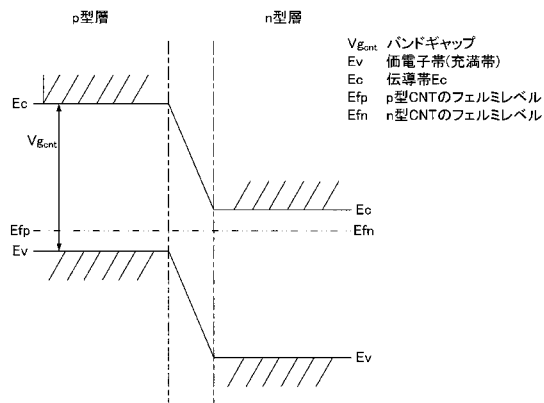
【図1】



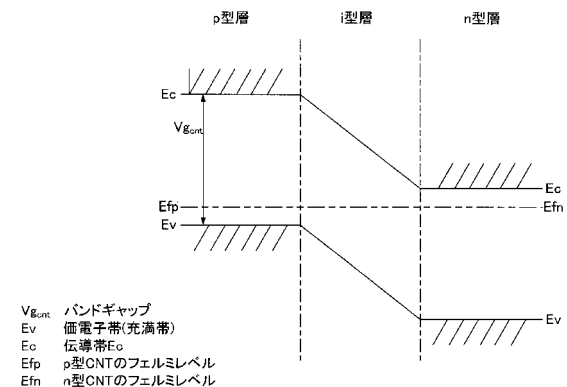
【図3】



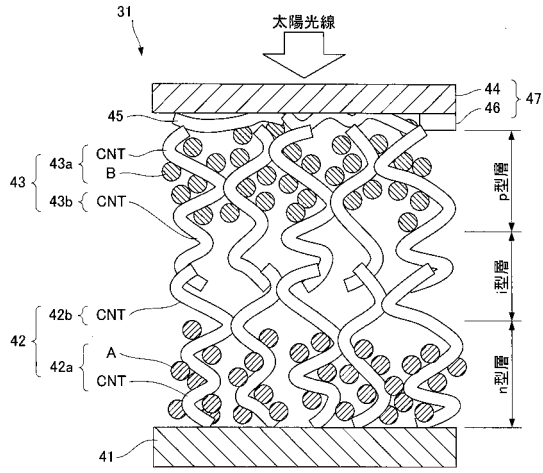
【図2】



【図4】

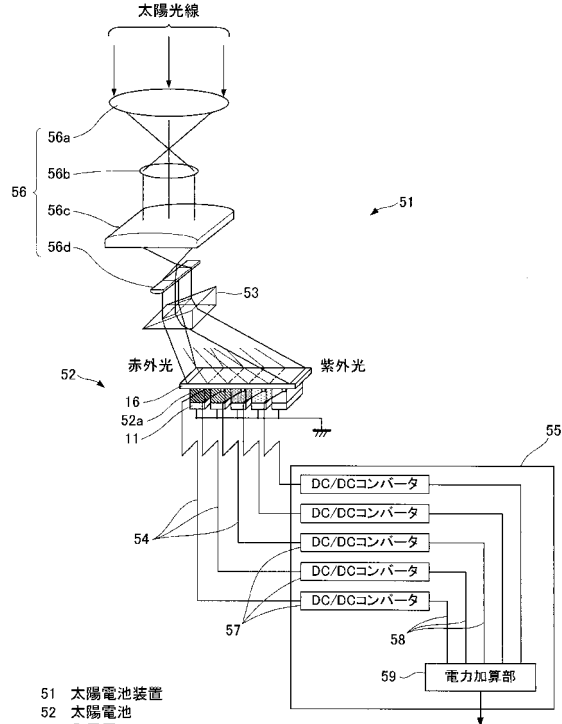


【 図 5 】



- A 電気陰性度の小さい元素
- B 電気陰性度の大きい元素
- CNT カーボンナノチューブ
- 31 太陽電池
- 41 金属電極
- 42 第1のカーボンナノチューブ層
- 42a n型カーボンナノチューブ層
- 42b i型カーボンナノチューブ層
- 43 第2のカーボンナノチューブ層
- 43a n型カーボンナノチューブ層
- 43b i型カーボンナノチューブ層
- 44 透明基板
- 45 金属カーボンナノチューブ
- 46 網状金属板
- 47 透明電極

【 図 6 】



- 51 太陽電池装置
- 52 太陽電池
- 52a 発電層
- 53 分光器
- 54 電圧調整器
- 55 DC/DCコンバータ

フロントページの続き

(72)発明者 宮内 雄平

京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学 エネルギー理工学研究所内

(72)発明者 毛利 真一郎

京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学 エネルギー理工学研究所内

Fターム(参考) 5F151 AA01 CB20 DA04 FA04 FA06 GA03 JA22 JA23 KA04