

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6021104号
(P6021104)

(45) 発行日 平成28年11月2日(2016.11.2)

(24) 登録日 平成28年10月14日(2016.10.14)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 L 31/0352 (2006.01)		HO 1 L	31/04	3 4 2 Z	
B 8 2 Y 30/00 (2011.01)		B 8 2 Y	30/00		
B 8 2 Y 40/00 (2011.01)		B 8 2 Y	40/00		

請求項の数 8 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2012-189339 (P2012-189339)	(73) 特許権者	000005119 日立造船株式会社
(22) 出願日	平成24年8月30日 (2012. 8. 30)		大阪府大阪市住之江区南港北 1 丁目 7 番 8 9 号
(65) 公開番号	特開2014-49511 (P2014-49511A)	(73) 特許権者	504132272 国立大学法人京都大学
(43) 公開日	平成26年3月17日 (2014. 3. 17)		京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1
審査請求日	平成27年1月15日 (2015. 1. 15)	(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】 太陽電池の発電層およびその製造方法並びに太陽電池

(57) 【特許請求の範囲】

【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、
さらに上記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太陽電池の発電層。

【請求項 2】

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 1 に記載の太陽電池の発電層。

【請求項 3】

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 に記載の太陽電池の発電層。

【請求項 4】

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 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の太陽電池の発電層。

【請求項 5】

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ことを特徴とする太陽電池の発電層の製造方法。

【請求項6】

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5に記載の太陽電池の発電層の製造方法。

10

【請求項7】

請求項1乃至4のいずれかに記載の発電層を、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ことを特徴とする太陽電池。

【請求項8】

請求項1乃至4のいずれかに記載の発電層を、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太陽電池。

20

【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】

30

【0002】

既に、カーボンナノチューブ(CNT)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。

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CVD法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、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】

【0003】

40

【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】

【0004】

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。

【0005】

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

50

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】

【0006】

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、

さらに上記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。

10

【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、さらに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、本発明に係る太陽電池の発電層の製造方法は、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、

20

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。

【0010】

30

また、本発明の太陽電池は、上記発電層を、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。

【0011】

さらに、本発明の他の太陽電池は、上記発電層を、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。

40

【発明の効果】

【0012】

上記各構成によると、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。

【0013】

さらに、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

50

、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】

【0014】

【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。

10

【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】

【0015】

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】

【0016】

本発明の実施例1に係る太陽電池の発電層の製造方法について説明する。

20

まず、太陽電池について説明するが、その主たる構成は、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。

【0017】

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（CNT）が複数集められた（集合された）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。

30

【0018】

上記透光性電極2は、 SiO_2 またはガラスなどからなる窓部材としての透明基板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。

【0019】

上記金属電極3は、例えばAg, Al, Au, Cu, Pdなどのいずれかの金属3aと、この金属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。

【0020】

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。

40

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、且つ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。

【0021】

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, Srなどのうち、

50

いずれかの金属が用いられる。

【0022】

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C1, F, NおよびOのうちいずれかが用いられる。

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。

【0023】

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。

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に配置されて(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。

10

【0024】

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)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に接続されたヒータ(加熱手段)45とから構成されている。

【0025】

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。

20

【0026】

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(シャッターである)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、ガスボンベなど)54が接続されている。

【0027】

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。

30

【0028】

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。

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(加熱手段)61, 62が配置されている。

【0029】

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。

40

【0030】

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。

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。

【0031】

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

50

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。

【0032】

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。

【0033】

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。

【0034】

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。

【0035】

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。

【0036】

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。

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。

【0037】

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。

【0038】

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。

【0039】

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。

【0040】

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などの金属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)ペースト3b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(SiO₂, ガラスなど)2aの表面に透明導電膜(ITOなど)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、櫛型または網目状の金属を用いることもできる。

【0041】

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

10

20

30

40

50

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】

【0042】

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レンを内包させるとともに、フラレンの一端側に n 型ドーパントを内包させるとともにフラレンの他端側に p 型ドーパントを内包させたものである。

【0043】

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（CNT）が複数集められた（集合された）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。

【0044】

上記透光性電極 102 は、SiO₂ またはガラスなどからなる窓部材としての透明基板 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。

【0045】

上記金属電極 103 は、例えば Ag, Al, Au, Cu, Pd などのいずれかの金属 103a と、この金属 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。

【0046】

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。

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。

【0047】

すなわち、カーボンナノチューブ 111 に、n 型ドーパント 113、フラレン 112 および p 型ドーパント 114 が順に内包されており、つまり、カーボンナノチューブ 111 自身に pin 接合（p 型部分、i 型部分、n 型部分）が形成されている。

【0048】

上記 n 型ドーパント 113 としては、カーボンナノチューブ 111 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, Sr などのうち、いずれかの金属が用いられる。

【0049】

また、上記 p 型ドーパント 114 としては、カーボンナノチューブ 111 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。

さらに、フラレン 112 としては、C₂₀ または C₆₀ が用いられる。フラレンのサイズは、当然ながら、カーボンナノチューブ 11 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 113, 114 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

10

20

30

40

50

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112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。

【0050】

次に、上記発電層104の製造方法について、図4および図5に基づき説明する。

10

まず、発電層104の製造に用いられる蒸発装置について簡単に説明する。

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。

【0051】

20

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)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に接続されたヒータ(加熱手段)135とから構成されている。

【0052】

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。

【0053】

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)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に接続されたヒータ(加熱手段)145とから構成されている。

30

【0054】

したがって、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。

【0055】

また、上記ドーパント供給部128は、真空容器122の上壁部122c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(シャッターである)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。

40

【0056】

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。

【0057】

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に内包させることができる。

50

また、上記真空容器 1 2 2 内の上下位置、すなわちフラーレン供給部 1 2 6 および第 1 ドーパント供給部 1 2 7 の直ぐ上方位置および第 2 ドーパント供給部 1 2 8 の直ぐ下方位置には、それぞれヒータ（加熱手段）1 6 1 , 1 6 2 が配置されている。

【 0 0 5 8 】

これら各ヒータ 1 6 1 , 1 6 2 は、発電層 1 0 4 であるカーボンナノチューブ群 1 1 1 G 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 1 1 1 G 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 1 1 1 の端部を閉じることができる。

【 0 0 5 9 】

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。

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 1 1 1 G に保持部材 1 1 5 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。

【 0 0 6 0 】

そして、カーボンナノチューブ群 1 1 1 G の保持部材 1 1 5 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 1 1 1 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 1 1 1 の先端を開口させる。

【 0 0 6 1 】

次に、この層状にされたカーボンナノチューブ群 1 1 1 G を、例えば断熱材 1 2 9 を介して、真空容器 1 2 2 内の中間高さ位置に保持する。具体的には、保持部材 1 1 5 がねじ機構などを介して断熱材 1 2 9 に保持されることになる。

【 0 0 6 2 】

次に、真空ポンプ 1 2 4 を駆動して真空室 1 2 2 a 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 . 0 0 1 P a 以下の真空度になるまで真空引きを行う。

【 0 0 6 3 】

真空度が十分な値になると、フラーレン供給部 1 2 6 の容器部 1 3 1 に設けられたヒータ 1 3 5 を作動させて、当該容器部 1 3 1 を 5 0 0 に加熱する。5 0 0 になると、フラーレン 1 1 2 は昇華するため、開閉蓋 1 3 2 を開いて真空室 1 2 2 a 内にフラーレン 1 1 2 を供給する。

【 0 0 6 4 】

なお、このとき、カーボンナノチューブ群 1 1 1 G については、その上下に配置されたヒータ 1 6 1 , 1 6 2 により、所定温度に、例えば 3 0 0 程度に加熱される。

容器部 1 3 1 から放出されたフラーレン 1 1 2 が真空容器 1 2 2 内に保持されたカーボンナノチューブ 1 1 1 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 1 1 2 の供給状態を維持する。

【 0 0 6 5 】

そして、フラーレン 1 1 2 がカーボンナノチューブ群 1 1 1 G に内包されたと思われる時間が経過すると、容器部 1 3 1 のヒータ 1 3 5 を切るとともに、開閉蓋 1 3 2 を閉じる。

【 0 0 6 6 】

次に、再度、真空室 1 2 2 a 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 1 2 7 の容器部 1 4 1 に設けられたヒータ 1 4 5 を作動させて、容器部 1 4 1 内の n 型ドーパント 1 1 3 を昇華温度以上に加熱する。n 型ドーパント 1 1 3 の昇華が始まると、容器部 1 4 1 の開閉蓋 1 4 2 を開くとともに、ドーパント供給部 1 2 8 における導入部 1 5 1 の開閉蓋 1 5 2 も開く。

【 0 0 6 7 】

すると、図 3 に示すように、n 型ドーパント 1 1 3 が真空室 1 2 2 a 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、

10

20

30

40

50

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。

【0068】

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。

【0069】

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 の温度が、また p 型ドーパント 1 1 4 の供給圧力が制御されている。

10

【0070】

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。

【0071】

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。

【0072】

20

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 などの金属 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) ペースト 1 0 3 b が塗布されてなる金属電極 1 0 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 (SiO₂ , ガラスなど) 1 0 2 a の表面に透明導電膜 (ITO など) 1 0 2 b が形成されてなる透光性電極 1 0 2 を貼り付ける。この透光性電極 1 0 2 の表面には補助電極 1 7 1 が設けられている。なお、透光性電極については、櫛型または網目状の金属を用いることもできる。

30

【0073】

このように、発電層 1 0 4 を、カーボンナノチューブ群 1 1 1 G により構成し、しかもカーボンナノチューブ 1 1 1 の中間位置にフラレン 1 1 2 を内包させ、さらにフラレン 1 1 2 より一端側に n 型ドーパント 1 1 3 を内包させるとともに、フラレン 1 1 2 より他端側に p 型ドーパント 1 1 4 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、耐久性が向上し、しかも n 型ドーパントと p 型ドーパントは、フラ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。

【0074】

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 p 型部分を形成するとともに透光性電極側に n 型部分を形成し、且つそれぞれの中間部分にフラレンを内包させて i 型部分としたので、カーボンナノチューブを pn 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 (pn 接合の場合、電位勾配が急峻で短い範囲しかない)、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。

40

【実施例 3】

【0075】

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。

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

50

方の表面には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。

【0076】

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(CNT)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。

10

【0077】

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。

【0078】

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。

20

【0079】

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。

【0080】

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。

30

【0081】

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。

40

【0082】

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(挿通される、または刺される)。

【0083】

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。

【0084】

50

この太陽電池 1 8 1 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 1 8 6 および負の電極部 1 8 7、つまり電極部材 1 8 3 を発電層 1 8 4 の一方の表面（片側、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。

【 0 0 8 5 】

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。

【 0 0 8 6 】

ところで、上述した実施例 3 に係る発電層 1 8 4 を構成するカーボンナノチューブ群 1 9 1 G については、電極部材 1 8 3 側を n 型にするとともに、透光性部材 1 8 2 側を p 型にしたが、電極部材 1 8 3 側を p 型にするとともに、透光性部材 1 8 2 側を n 型にしてもよい。

【 0 0 8 7 】

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。

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。

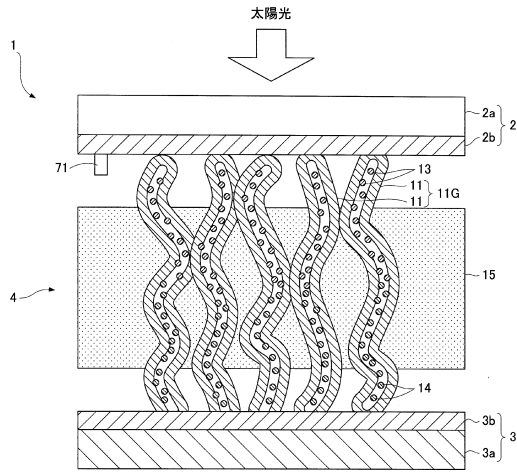
【符号の説明】

【 0 0 8 8 】

1	太陽電池	
2	透光性電極	
3	金属電極	
4	発電層	
1 1	カーボンナノチューブ	30
1 1 C	カーボンナノチューブ群	
1 3	n 型ドーパント	
1 4	p 型ドーパント	
1 5	保持部材	
2 1	蒸発装置	
2 2	真空容器	
2 7	第 1 ドーパント供給部	
2 8	第 2 ドーパント供給部	
4 1	容器部	
4 1 a	開口部	40
4 5	ヒータ	
5 1	導入部	
5 4	ドーパント供給源	
1 0 1	太陽電池	
1 0 2	透光性電極	
1 0 3	金属電極	
1 0 4	発電層	
1 1 1	カーボンナノチューブ	
1 1 1 C	カーボンナノチューブ群	
1 1 2	フラレーン	50

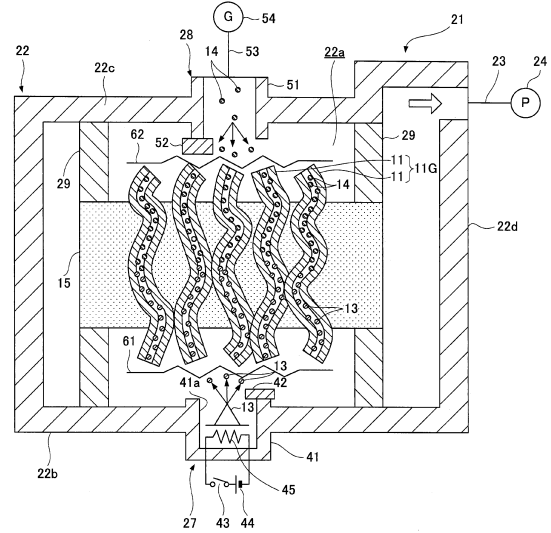
1 1 3	n型ドーパント	
1 1 4	p型ドーパント	
1 1 5	保持部材	
1 2 1	蒸発装置	
1 2 2	真空容器	
1 2 6	フラーレン供給部	
1 2 7	第1ドーパント供給部	
1 2 8	第2ドーパント供給部	
1 3 1	容器部	
1 3 1 a	開口部	10
1 3 5	ヒータ	
1 4 1	容器部	
1 4 1 a	開口部	
1 4 5	ヒータ	
1 5 1	導入部	
1 5 4	ドーパント供給源	
1 8 1	太陽電池	
1 8 2	透光性部材	
1 8 3	電極部材	
1 8 4	発電層	20
1 8 6	正の電極部	
1 8 7	負の電極部	
1 8 8	絶縁材	
1 8 9	導電部材	
1 9 1	カーボンナノチューブ	
1 9 1 G	カーボンナノチューブ群	
1 9 2	フラーレン	
1 9 3	n型ドーパント	
1 9 4	p型ドーパント	
1 9 5	保持部材	30

【図1】



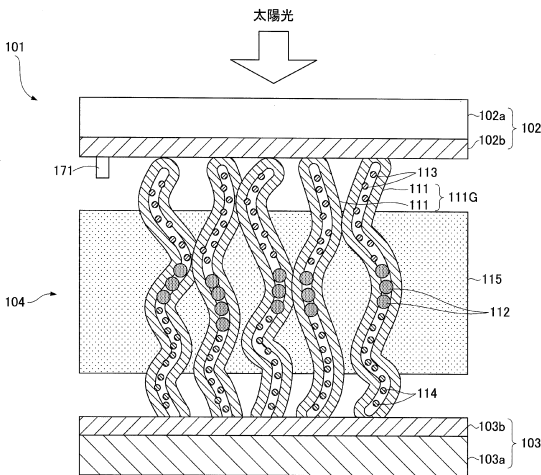
- 1 太陽電池
- 2 透光性電極
- 3 金属電極
- 4 発電層
- 11 カーボンナノチューブ
- 11C カーボンナノチューブ群
- 13 n型ドーパント
- 14 p型ドーパント

【図2】



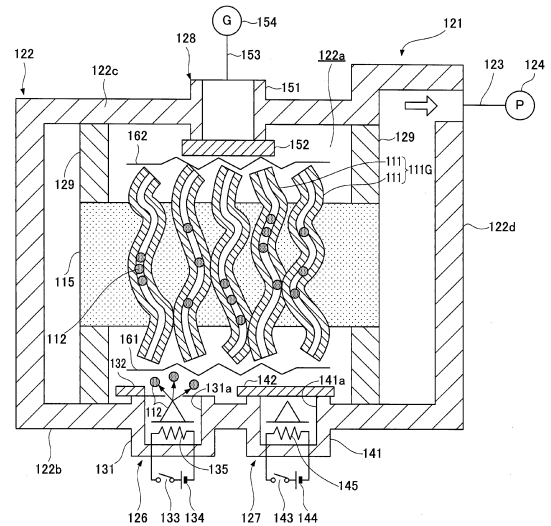
- 21 蒸発装置
- 22 真空容器
- 27 第1ドーパント供給部
- 28 第2ドーパント供給部
- 41 容器部
- 41a 開口部
- 45 ヒータ
- 51 導入部
- 54 ドーパント供給源

【図3】



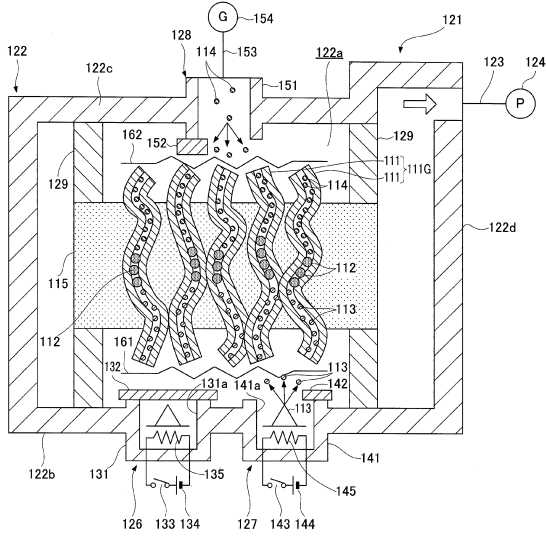
- 101 太陽電池
- 102 透光性電極
- 103 金属電極
- 104 発電層
- 111 カーボンナノチューブ
- 111C カーボンナノチューブ群
- 112 フラーレン
- 113 n型ドーパント
- 114 p型ドーパント

【図4】

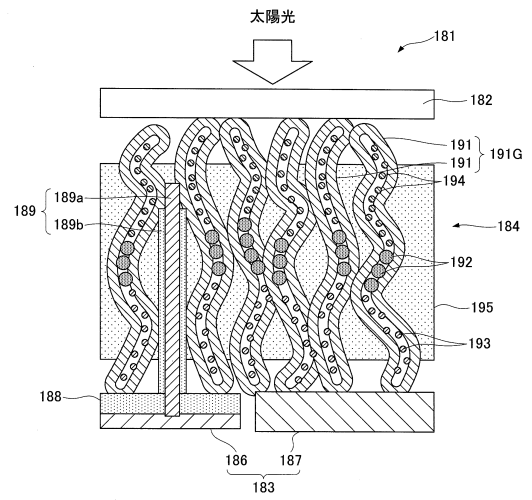


- 121 蒸発装置
- 122 真空容器
- 126 フラーレン供給部
- 127 第1ドーパント供給部
- 128 第2ドーパント供給部
- 131 容器部
- 131a 開口部
- 135 ヒータ
- 141 容器部
- 141a 開口部
- 145 ヒータ
- 151 導入部
- 154 ドーパント供給源

【図5】



【図6】



- 181 太陽電池
- 182 透光性部材
- 183 電極部材
- 184 発電層
- 186 正の電極部
- 187 負の電極部
- 188 絶縁材
- 189 導電部材
- 191 カーボンナノチューブ
- 191G カーボンナノチューブ群
- 192 フラレーン
- 193 n型ドーパント
- 194 p型ドーパント

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

審査官 佐竹 政彦

- (56)参考文献 特開2011-044511(JP,A)
特開2002-097010(JP,A)
特開2010-056478(JP,A)
特表2010-515227(JP,A)
特開2010-267831(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|--|
| B82Y | 30/00、40/00 |
| C01B | 31/00 - 31/36 |
| H01L | 31/02 - 31/078、31/18 - 31/20、
51/42 - 51/48 |