

(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2019-9325
(P2019-9325A)

(43) 公開日 平成31年1月17日(2019.1.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 31/0687 (2012.01)	HO 1 L 31/06 3 1 0	4 G 1 6 9
HO 1 L 31/18 (2006.01)	HO 1 L 31/04 4 6 0	5 F 1 5 1
BO 1 J 35/02 (2006.01)	BO 1 J 35/02 J	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2017-124761 (P2017-124761)	(71) 出願人	000003609 株式会社豊田中央研究所 愛知県長久手市横道41番地の1
(22) 出願日	平成29年6月27日 (2017.6.27)	(74) 代理人	110001210 特許業務法人Y K I 国際特許事務所
		(72) 発明者	竹田 康彦 愛知県長久手市横道41番地の1 株式会 社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	加藤 直彦 愛知県長久手市横道41番地の1 株式会 社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	水野 真太郎 愛知県長久手市横道41番地の1 株式会 社豊田中央研究所内

最終頁に続く

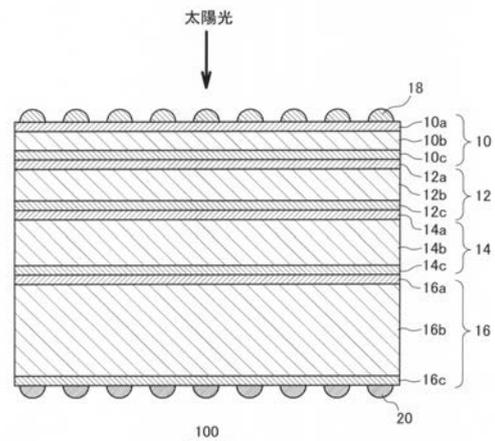
(54) 【発明の名称】 シリコン光電荷分離素子

(57) 【要約】

【課題】 高効率かつ低コストの光電荷分離素子を提供する。

【解決手段】 第1のpn接合部10、第2のpn接合部12、第3のpn接合部14及び第4のpn接合部16を光入射面側から順に膜厚が厚くなるように積層され、設置場所の春分の日及び秋分の日における日照時間内の8時間以上において第1のpn接合部10、第2のpn接合部12、第3のpn接合部14及び第4のpn接合部16において太陽光の入射に伴って発生する電流密度の一致度が80%以上であるように第1のpn接合部10、第2のpn接合部12、第3のpn接合部14及び第4のpn接合部16の膜厚を設定する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 の p n 接合部、第 2 の p n 接合部、第 3 の p n 接合部及び第 4 の p n 接合部を光入射面側から順に膜厚が厚くなるように積層され、

設置場所の春分の日及び秋分の日における日照時間内の 8 時間以上において前記第 1 の p n 接合部、前記第 2 の p n 接合部、前記第 3 の p n 接合部及び前記第 4 の p n 接合部において太陽光の入射に伴って発生する電流密度の一致度が 80 % 以上であるように前記第 1 の p n 接合部、前記第 2 の p n 接合部、前記第 3 の p n 接合部及び前記第 4 の p n 接合部の膜厚が設定されていることを特徴とする結晶性シリコン光電荷分離素子。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の結晶性シリコン光電荷分離素子であって、太陽光スペクトルが垂直に入射する場合の最適膜厚に対して、前記第 1 の p n 接合部は、70 % 以上 160 % 以下の膜厚とし、前記第 2 の p n 接合部は、70 % 以上 150 % 以下の膜厚とし、前記第 3 の p n 接合部は、70 % 以上 150 % 以下の膜厚とし、前記第 4 の p n 接合部は、30 % 以上の膜厚とすることを特徴とする結晶性シリコン光電荷分離素子。

10

【請求項 3】

請求項 2 に記載の結晶性シリコン光電荷分離素子であって、設置場所の春分の日及び秋分の日における太陽光スペクトルが AM 1.5 である場合、前記第 1 の p n 接合部の膜厚は、0.42 μm 以上 1.02 μm 以下とし、前記第 2 の p n 接合部の膜厚は、1.65 μm 以上 3.56 μm 以下とし、前記第 3 の p n 接合部の膜厚は、5.73 μm 以上 14.8 μm 以下とし、前記第 4 の p n 接合部の膜厚は、60 μm 以上とすることを特徴とする結晶性シリコン光電荷分離素子。

20

【請求項 4】

請求項 2 に記載の結晶性シリコン光電荷分離素子であって、設置場所の春分の日及び秋分の日における太陽光スペクトルが AM 1.2 である場合、前記第 1 の p n 接合部の膜厚は、0.44 μm 以上 1.02 μm 以下とし、前記第 2 の p n 接合部の膜厚は、1.58 μm 以上 3.38 μm 以下とし、前記第 3 の p n 接合部の膜厚は、6.44 μm 以上 13.8 μm 以下とし、前記第 4 の p n 接合部の膜厚は、60 μm 以上とすることを特徴とする結晶性シリコン光電荷分離素子。

30

【請求項 5】

請求項 2 に記載の結晶性シリコン光電荷分離素子であって、設置場所の春分の日及び秋分の日における太陽光スペクトルが AM 1.8 である場合、前記第 1 の p n 接合部の膜厚は、0.50 μm 以上 1.14 μm 以下とし、前記第 2 の p n 接合部の膜厚は、1.70 μm 以上 3.66 μm 以下とし、前記第 3 の p n 接合部の膜厚は、6.81 μm 以上 14.6 μm 以下とし、前記第 4 の p n 接合部の膜厚は、60 μm 以上とすることを特徴とする結晶性シリコン光電荷分離素子。

40

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の結晶性シリコン光電荷分離素子であって、前記膜厚は、前記第 1 の p n 接合部、前記第 2 の p n 接合部、前記第 3 の p n 接合部及び前記第 4 の p n 接合部での結晶性シリコン層の膜厚であることを特徴とする結晶性シリコン光電荷分離素子。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の結晶性シリコン光電荷分離素子の一方の面に酸化触媒を担持させ、他方の面に還元触媒を担持させた光触媒体。

【請求項 8】

50

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の結晶性シリコン光電荷分離素子の製造方法であって、

第 1 の導電型のシリコンウェハの裏面に第 1 の導電型のドーパントがドーブされた第 1 導電型高濃度層を設け、前記シリコンウェハの表面に第 2 の導電型のドーパントがドーブされた第 2 導電型高濃度層を設けて前記第 4 の p n 接合部を形成する第 1 の行程と、

前記第 4 の p n 接合部上に、第 1 の導電型のドーパントがドーブされた第 1 導電型高濃度層、第 1 の導電型のドーパントが当該第 1 導電型高濃度層よりも低い濃度でドーブされた第 1 導電型低濃度層、及び、第 2 の導電型のドーパントがドーブされた第 2 導電型高濃度層を積層して前記第 3 の p n 接合部を形成する第 2 の行程と、

前記第 3 の p n 接合部上に、第 1 の導電型のドーパントがドーブされた第 1 導電型高濃度層、第 1 の導電型のドーパントが当該第 1 導電型高濃度層よりも低い濃度でドーブされた第 1 導電型低濃度層、及び、第 2 の導電型のドーパントがドーブされた第 2 導電型高濃度層を積層して前記第 2 の p n 接合部を形成する第 3 の行程と、

前記第 2 の p n 接合部上に、第 1 の導電型のドーパントがドーブされた第 1 導電型高濃度層、第 1 の導電型のドーパントが当該第 1 導電型高濃度層よりも低い濃度でドーブされた第 1 導電型低濃度層、及び、第 2 の導電型のドーパントがドーブされた第 2 導電型高濃度層を積層して前記第 1 の p n 接合部を形成する第 4 の行程と、

を備えることを特徴とする結晶性シリコン光電荷分離素子の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の結晶性シリコン光電荷分離素子の製造方法であって、

前記第 4 の p n 接合部上に、エピタキシャル - リフトオフ技術を用いて作製された前記第 3 の p n 接合部、前記第 2 の p n 接合部及び前記第 1 の p n 接合部を順に貼り付ける行程を備えることを特徴とする結晶性シリコン光電荷分離素子の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の結晶性シリコン光電荷分離素子の製造方法であって、

支持基板の上に、エピタキシャル - リフトオフ技術を用いて作製された前記第 4 の p n 接合部、前記第 3 の p n 接合部、前記第 2 の p n 接合部及び前記第 1 の p n 接合部を順に貼り付ける行程を備えることを特徴とする結晶性シリコン光電荷分離素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコン光電荷分離素子に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、太陽エネルギーのみを用いて水 (H_2O) から水素 (H_2)、水 (H_2O) と二酸化炭素 (CO_2) からギ酸 ($HCOOH$) 等を合成する人工光合成のための光電極に用いることができる半導体光電荷分離素子について研究が行われている。後者の場合、水 (H_2O) は酸化されて二酸化炭素 (CO_2) に電子とプロトンを提供する。pH 7 付近では水 (H_2O) の酸化電位は 0.82 V、還元電位は -0.41 V (何れも NHE) である。また、二酸化炭素 (CO_2) から一酸化炭素 (CO)、ギ酸 ($HCOOH$)、メチルアルコール (CH_3OH) への還元電位はそれぞれ -0.53 V, -0.61 V, -0.38 V である。したがって、酸化電位と還元電位の電位差は 1.20 ~ 1.43 V である。

【0003】

例えば、アモルファスシリコン系 3 接合太陽電池の両面に酸化 / 還元触媒を担持させた光電極が開示されている (非特許文献 1, 2)。この方式は、例えば、建物屋根に設置された太陽電池の出力を利用して電極触媒を用いて電気化学的に水素 (H_2)、一酸化炭素

10

20

30

40

50

(CO)などを合成することと原理は同じである。光電極方式には、光電荷分離部分と反応部分を一体化することによる抵抗損失の低減やシステムの簡略化などの利点がある。

【0004】

また、単一のpn接合からなる結晶シリコン太陽電池と酸化チタン(TiO₂)等のワイドギャップ半導体とを組み合わせることで反応に必要な電位差を得る技術が開示されている(特許文献1, 2)。多接合太陽電池は、バンドギャップが異なるpn接合を複数接合したものであり、幅広いスペクトルをもつ太陽光のうち、短波長成分が入射面側にある広いバンドギャップをもつpn接合により、長波長成分が入射面から遠い側にある狭いバンドギャップをもつpn接合により吸収されて電力に変換される。これらの複数接合により、反応に必要な電位差を得ることができる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2004-315942号公報

【特許文献2】特開2006-104571号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】S. Y. Reece, J. A. Hamel, K. Sung, T. D. Jarvi, A. J. Esswein, J. J. H. Pijpers, and D. G. Nocera, Science 334, 645 (2011)

【非特許文献2】T. Arai, S. Sato, and T. Morikawa, Energy Environ. Sci 8, 1998 (2015)

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ところで、多接合太陽電池では原理的には高い変換効率を得られるが、アモルファスシリコン太陽電池は3接合化してもその変換効率(ラボレベルで14%)は単一のpn接合からなる結晶シリコン太陽電池(ラボレベルで26%)に及ばないのが現状である。一方、高効率を得られるIII-V族化合物太陽電池はコストが極めて高いので、その用途は集光型に限られ、低コストの人工光合成の実用化には不適である。

【0008】

30

また、結晶シリコン太陽電池と酸化チタン(TiO₂)等のワイドギャップ半導体とを組み合わせる構成では、反応に必要な約2Vの電位差を得ることができるが、ワイドギャップ半導体にて吸収される光子数が少ないため、その効率は低い値に留まっている。

【0009】

そこで、本発明では、従来よりも高効率かつ低コストの光電荷分離素子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】

【0010】

本発明の1つの態様は、第1のpn接合部、第2のpn接合部、第3のpn接合部及び第4のpn接合部を光入射面側から順に膜厚が厚くなるように積層され、設置場所の春分の日及び秋分の日における日照時間内の8時間以上において前記第1のpn接合部、前記第2のpn接合部、前記第3のpn接合部及び前記第4のpn接合部において太陽光の入射に伴って発生する電流密度の一致度が80%以上であるように前記第1のpn接合部、前記第2のpn接合部、前記第3のpn接合部及び前記第4のpn接合部の膜厚が設定されていることを特徴とする結晶性シリコン光電荷分離素子である。

40

【0011】

ここで、太陽光スペクトルが垂直に入射する場合の最適膜厚に対して、前記第1のpn接合部は、70%以上160%以下の膜厚とし、前記第2のpn接合部は、70%以上150%以下の膜厚とし、前記第3のpn接合部は、70%以上150%以下の膜厚とし、前記第4のpn接合部は、30%以上の膜厚とすることが好適である。

50

【0012】

例えば、設置場所の春分の日及び秋分の日における太陽光スペクトルがAM1.5である場合、前記第1のpn接合部の膜厚は、 $0.42\mu\text{m}$ 以上 $1.02\mu\text{m}$ 以下とし、前記第2のpn接合部の膜厚は、 $1.65\mu\text{m}$ 以上 $3.56\mu\text{m}$ 以下とし、前記第3のpn接合部の膜厚は、 $5.73\mu\text{m}$ 以上 $14.8\mu\text{m}$ 以下とし、前記第4のpn接合部の膜厚は、 $60\mu\text{m}$ 以上とすることが好適である。

【0013】

また、設置場所の春分の日及び秋分の日における太陽光スペクトルがAM1.2である場合、前記第1のpn接合部の膜厚は、 $0.44\mu\text{m}$ 以上 $1.02\mu\text{m}$ 以下とし、前記第2のpn接合部の膜厚は、 $1.58\mu\text{m}$ 以上 $3.38\mu\text{m}$ 以下とし、前記第3のpn接合部の膜厚は、 $6.44\mu\text{m}$ 以上 $13.8\mu\text{m}$ 以下とし、前記第4のpn接合部の膜厚は、 $60\mu\text{m}$ 以上とすることが好適である。

10

【0014】

また、設置場所の春分の日及び秋分の日における太陽光スペクトルがAM1.8である場合、前記第1のpn接合部の膜厚は、 $0.50\mu\text{m}$ 以上 $1.14\mu\text{m}$ 以下とし、前記第2のpn接合部の膜厚は、 $1.70\mu\text{m}$ 以上 $3.66\mu\text{m}$ 以下とし、前記第3のpn接合部の膜厚は、 $6.81\mu\text{m}$ 以上 $14.6\mu\text{m}$ 以下とし、前記第4のpn接合部の膜厚は、 $60\mu\text{m}$ 以上とすることが好適である。

【0015】

また、前記膜厚は、前記第1のpn接合部、前記第2のpn接合部、前記第3のpn接合部及び前記第4のpn接合部での結晶性シリコン層の膜厚であることが好適である。

20

【0016】

本発明の別の態様は、結晶性シリコン光電荷分離素子の一方の面に酸化触媒を担持させ、他方の面に還元触媒を担持させた光触媒体である。

【0017】

本発明の別の態様は、上記結晶性シリコン光電荷分離素子の製造方法であって、第1の導電型のシリコンウェハの裏面に第1の導電型のドーパントがドーブされた第1導電型高濃度層を設け、前記シリコンウェハの表面に第2の導電型のドーパントがドーブされた第2導電型高濃度層を設けて前記第4のpn接合部を形成する第1の行程と、前記第4のpn接合部上に、第1の導電型のドーパントがドーブされた第1導電型高濃度層、第1の導電型のドーパントが当該第1導電型高濃度層よりも低い濃度でドーブされた第1導電型低濃度層、及び、第2の導電型のドーパントがドーブされた第2導電型高濃度層を積層して前記第3のpn接合部を形成する第2の行程と、前記第3のpn接合部上に、第1の導電型のドーパントがドーブされた第1導電型高濃度層、第1の導電型のドーパントが当該第1導電型高濃度層よりも低い濃度でドーブされた第1導電型低濃度層、及び、第2の導電型のドーパントがドーブされた第2導電型高濃度層を積層して前記第2のpn接合部を形成する第3の行程と、前記第2のpn接合部上に、第1の導電型のドーパントがドーブされた第1導電型高濃度層、第1の導電型のドーパントが当該第1導電型高濃度層よりも低い濃度でドーブされた第1導電型低濃度層、及び、第2の導電型のドーパントがドーブされた第2導電型高濃度層を積層して前記第1のpn接合部を形成する第4の行程と、を備えることを特徴とする結晶性シリコン光電荷分離素子の製造方法である。

30

40

【0018】

ここで、前記第4のpn接合部上に、エピタキシャル-リフトオフ技術を用いて作製された前記第3のpn接合部、前記第2のpn接合部及び前記第1のpn接合部を順に貼り付ける行程を備えることが好適である。

【0019】

また、支持基板上に、エピタキシャル-リフトオフ技術を用いて作製された前記第4のpn接合部、前記第3のpn接合部、前記第2のpn接合部及び前記第1のpn接合部を順に貼り付ける行程を備えることが好適である。

【発明の効果】

50

【 0 0 2 0 】

本発明によれば、従来よりも高効率かつ低コストの光電荷分離素子を提供することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 1 】

【 図 1 】本発明の実施の形態におけるシリコン光電荷分離素子の構成を示す断面図である。

【 図 2 】緯度 48° の春分の日及び秋分の日における太陽光スペクトルの計算結果を示す図である。

【 図 3 】AM 1.5 の太陽光スペクトルに対するシリコン光電荷分離素子に適した膜厚を示す図である。

【 図 4 】各 p n 接合部において吸収される光のスペクトルを示す図である。

【 図 5 】太陽光スペクトル（正午にて AM 1.5）の変化に対する各 p n 接合部における光電流密度の変化を示す図である。

【 図 6 】太陽光スペクトル（正午にて AM 1.5）及び入射角の変化により光電流密度の不一致が生じる場合におけるシリコン光電荷分離素子の出力電流密度の変化を示す図である。

【 図 7 】AM 1.5 の太陽光スペクトルに対して p n 接合の厚さを変化させたときの影響を示す図である。

【 図 8 】AM 1.2 の太陽光スペクトルに対するシリコン光電荷分離素子に適した膜厚を示す図である。

【 図 9 】太陽光スペクトル（正午にて AM 1.2）及び入射角の変化により光電流密度の不一致が生じる場合におけるシリコン光電荷分離素子の出力電流密度の変化を示す図である。

【 図 10 】AM 1.2 の太陽光スペクトルに対して p n 接合の厚さを変化させたときの影響を示す図である。

【 図 11 】AM 1.8 の太陽光スペクトルに対するシリコン光電荷分離素子に適した膜厚を示す図である。

【 図 12 】太陽光スペクトル（正午にて AM 1.8）及び入射角の変化により光電流密度の不一致が生じる場合におけるシリコン光電荷分離素子の出力電流密度の変化を示す図である。

【 図 13 】AM 1.8 の太陽光スペクトルに対して p n 接合の厚さを変化させたときの影響を示す図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 2 】

本発明の実施の形態におけるシリコン光電荷分離素子 100 は、図 1 の素子断面図に示すように、互いに厚さの異なる第 1 の p n 接合部 10、第 2 の p n 接合部 12、第 3 の p n 接合部 14 及び第 4 の p n 接合部 16 を厚さ方向（図 1 の上下方向）に積層した構成を有する。

【 0 0 2 3 】

第 1 の p n 接合部 10 は、光入射面側から p 型ドーパントが高濃度にドーブされた p⁺ 層 10 a、n 型ドーパントがドーブされた n 層 10 b 及び n 型ドーパントが高濃度にドーブされた n⁺ 層 10 c を備える。同様に、第 2 の p n 接合部 12 は、光入射面側から p 型ドーパントが高濃度にドーブされた p⁺ 層 12 a、n 型ドーパントがドーブされた n 層 12 b 及び n 型ドーパントが高濃度にドーブされた n⁺ 層 12 c を備える。第 3 の p n 接合部 14 は、光入射面側から p 型ドーパントが高濃度にドーブされた p⁺ 層 14 a、n 型ドーパントがドーブされた n 層 14 b 及び n 型ドーパントが高濃度にドーブされた n⁺ 層 14 c を備える。第 4 の p n 接合部 16 は、光入射面側から p 型ドーパントが高濃度にドーブされた p⁺ 層 16 a、n 型ドーパントがドーブされた n 層 16 b 及び n 型ドーパントが高濃度にドーブされた n⁺ 層 16 c を備える。

10

20

30

40

50

【0024】

本実施の形態では、光入射面側から第1のpn接合部10、第2のpn接合部12、第3のpn接合部14及び第4のpn接合部16の順に層厚が厚くなるように構成している。なお、実質的に光吸収層となるのはn層10b、n層12b、n層14b及びn層16bであるので、これらの層厚が順に厚くなるようにすればよい。

【0025】

なお、p⁺層10a、p⁺層12a、p⁺層14a及びp⁺層16aは、ボロン、アルミニウム等のp型のドーパントを $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 以上の濃度で添加したものとすることが好適である。また、n層10b、n層12b、n層14b及びn層16bは、リン、砒素、アンチモン等のn型のドーパントを $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 以上 $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 以下の濃度で添加したものとすることが好適である。また、n⁺層10c、n⁺層12c、n⁺層14c及びn⁺層16cは、リン、砒素、アンチモン等のn型のドーパントを $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 以上の濃度で添加したものとすることが好適である。

10

【0026】

シリコン光電荷分離素子100は、n型シリコンウェハの裏面にn型ドーパントを拡散させてn⁺層を形成し、表面にp型ドーパントを拡散させてp⁺層を形成し、次いで表面側のp⁺層上にn⁺層/n層/p⁺層の結晶シリコン層を順次成膜して作製することができる。各結晶シリコン層は、既存の化学気相成長法(CVD)等を適用することで形成することができる。

【0027】

また、通常(1つのpn接合)の素子の表面にエピタキシャル・リフトオフ技術(epitaxial lift-off技術)を適用して作製された3つの薄型pn接合を貼り付けてもよい。また、金属などの支持基板に4つのpn接合を貼り付けてもよい。また、ヘテロ接合シリコン太陽電池の技術を用いて、a-n⁺層/a-i層/c-n層/a-i層/a-p⁺層(a-、c-はそれぞれアモルファスと結晶を示し、iは真性半導体層であることを示す)からなるpn接合を積層してもよい。

20

【0028】

1つのpn接合部による最大出力電圧は約0.5Vであるので、シリコン光電荷分離素子100において4つの第1のpn接合部10、第2のpn接合部12、第3のpn接合部14及び第4のpn接合部16を組み合わせることによって約2Vの動作電圧を得ることができる。

30

【0029】

シリコン光電荷分離素子100の両面に、酸化触媒18及び還元触媒20を担持させることによって光触媒体を形成することができる。なお、光入射面側に担持される酸化触媒18には透光性が求められる。また、透光性の還元触媒を用いれば、p型層とn型層を逆にして、入射面にn⁺層/還元触媒を配置することも可能である。

【0030】

酸化触媒18は、光電荷分離素子から正孔を受け取ることにより光触媒機能を発揮し、酸化反応を生起するものを利用することができる。酸化触媒18として、例えば、イリジウム化合物、コバルト化合物、バナジン酸ビスマス修飾した透明導電体を含む材料が挙げられる。このような酸化触媒18は、光の透過性を有する。

40

【0031】

これらの酸化触媒18は、シリコン光電荷分離素子100の表面に直接担持してもよいし、フッ素含有酸化スズ(FTO)等の透明導電膜を介して担持してもよい。フッ素含有酸化スズ(FTO)は、酸化スズを不活性ガス雰囲気下にてフッ素ガスと接触させることにより、酸化スズにフッ素をドーピングして導電性を付与することによって形成することができる。ただし、フッ素含有酸化スズ(FTO)の形成方法はこれに限定されるものではない。

【0032】

酸化イリジウム(IrO_x)は、酸化イリジウム(IrO_x)をスパッタリングして修

50

飾することができる。スパッタリングには、反応性RFスパッタリングを用いることができる。ただし、酸化イリジウム (IrO_x) によって修飾する方法はこれに限定されるものではない。

【0033】

酸化タングステン (WO_3) 及びバナジン酸ビスマス (BiVO_4) は、酸化タングステン (WO_3) 及びバナジン酸ビスマス (BiVO_4) の前駆体溶液をフッ素含有酸化スズ (FTO) 上に塗布した後、焼成することにより合成することができる。ただし、酸化タングステン (WO_3) 及びバナジン酸ビスマス (BiVO_4) によって修飾する方法はこれに限定されるものではない。

【0034】

還元触媒 20 は、ルテニウム錯体ポリマー等を用いることができる。これをシリコン光電荷分離素子 100 の裏面に直接担持してもよいし、これにより修飾されたカーボクロスをシリコン光電荷分離素子 100 の裏面に貼付してもよい。

【0035】

ルテニウム錯体ポリマーによる修飾は、ルテニウム錯体 [$\text{Ru}\{4, 4' - \text{di}(1 - \text{H} - 1 - \text{pyrrolypropyl carbonate}) - 2, 2' - \text{bipyridine}\}(\text{CO})(\text{MeCN})\text{Cl}_2$] と FeCl_3 のアセトニトリル溶液にカーボクロスを浸漬することにより行うことができる。ただし、ルテニウム錯体ポリマーによって修飾する方法はこれに限定されるものではない。

【0036】

なお、ルテニウム錯体は、これに限定されるものではなく、ポリマー化した Ru 錯体が配位子が一部交換した Ru 錯体、 $\text{Ru}\{4, 4' - \text{di}(1 - \text{H} - 1 - \text{pyrrolypropyl carbonate}) - 2, 2' - \text{bipyridine}\}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Ru}\{4, 4' - \text{di}(1 - \text{H} - 1 - \text{pyrrolypropyl carbonate}) - 2, 2' - \text{bipyridine}\}(\text{CO})_2]_n$ 、 $\text{Ru}\{4, 4' - \text{di}(1 - \text{H} - 1 - \text{pyrrolypropyl carbonate}) - 2, 2' - \text{bipyridine}\}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2$ としてもよい。

【0037】

シリコン光電荷分離素子 100 において、4つのpn接合部を積層化することによって損失が生じることなく動作させるためには、各pn接合部にて発生する光電流が大よそ一致することが必要である。光電流は吸収光子数に比例し、入射光は素子内で徐々に吸収されて強度が減衰するので、入射面側のpn接合部を薄く、入射面から遠い側を厚くすれば、ある入射条件の下において各pn接合部において吸収光子数を一致させることができる。しかしながら、光の入射角や太陽光スペクトルは時刻に依存して変化するので、各pn接合部の吸収光子数は完全には一致しなくなる。その場合、シリコン光電荷分離素子 100 の出力電流は、各pn接合部の光電流のうち最も小さい値となる。

【0038】

結晶シリコンの屈折率と吸収係数をそれぞれ $n_{\text{Si}}(\lambda)$ 、 $\alpha_{\text{Si}}(\lambda)$ 、太陽光の光子数スペクトルを電流密度に換算したものを $J_{\text{sun}}(\lambda)$ とする。ここで、 λ は波長である。このとき、各pn接合部の吸収光子数を電流密度に換算した光電流密度 $J_1 \sim J_4$ は以下の数式(1)～数式(4)で表される。ここで、 $d_1 \sim d_4$ は各接合の厚さである。なお、表面での反射は考慮していない。数値計算の際には、 $n_{\text{Si}}(\lambda)$ 、 $\alpha_{\text{Si}}(\lambda)$ には文献値を用いればよい (M.A.Green, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 92, 1305 (2008))。

【数1】

$$J_1 = \int d\lambda J_{\text{sun}}(\lambda) \{1 - \exp[-\alpha_{\text{Si}}(\lambda)d_1 / \cos(\sin^{-1}(\sin\theta_{\text{in}}/n_{\text{Si}}))]\} \quad (1)$$

10

20

30

40

【数 2】

$$J_2 = \int d\lambda J_{\text{sun}}(\lambda) \{ \exp [-\alpha_{\text{Si}}(\lambda) d_1 / \cos (\sin^{-1}(\sin\theta_{\text{in}}/n_{\text{Si}}))] \} \\ \times \{ 1 - \exp [-\alpha_{\text{Si}}(\lambda) d_2 / \cos (\sin^{-1}(\sin\theta_{\text{in}}/n_{\text{Si}}))] \} \quad (2)$$

【数 3】

$$J_3 = \int d\lambda J_{\text{sun}}(\lambda) \{ \exp [-\alpha_{\text{Si}}(\lambda) (d_1 + d_2) / \cos (\sin^{-1}(\sin\theta_{\text{in}}/n_{\text{Si}}))] \} \\ \times \{ 1 - \exp [-\alpha_{\text{Si}}(\lambda) d_3 / \cos (\sin^{-1}(\sin\theta_{\text{in}}/n_{\text{Si}}))] \} \quad (3)$$

【数 4】

$$J_4 = \int d\lambda J_{\text{sun}}(\lambda) \{ \exp [-\alpha_{\text{Si}}(\lambda) (d_1 + d_2 + d_3) / \cos (\sin^{-1}(\sin\theta_{\text{in}}/n_{\text{Si}}))] \} \\ \times \{ 1 - \exp [-\alpha_{\text{Si}}(\lambda) d_4 / \cos (\sin^{-1}(\sin\theta_{\text{in}}/n_{\text{Si}}))] \} \quad (4)$$

10

【0039】

太陽光は、大気層を通過する間に水蒸気、酸素（ O_2 ）等の影響により一部の波長の光が吸収される。太陽の高度が変化すると、太陽光が通過する大気層の厚さも変化するのでシリコン光電荷分離素子100に到達する太陽光のスペクトルが変化する。大気圏外でのスペクトルがAM0（air mass zero）、大気層を垂直に透過して地上に到達したときのスペクトルがAM1である。緯度48°の地点の春分、秋分日の南中時には、太陽光が通過する大気層の厚さが垂直透過の場合の1.5倍となるので、そのときのスペクトルがAM1.5である。これが太陽電池の性能評価の際の標準条件として用いられる。

20

【0040】

そこで、緯度48°の地点の春分、秋分日を想定し、時刻により変化する太陽光スペクトルを、National Renewable Energy Laboratoryにより開発された計算ソフトSMARTSにより求めた。図2に、その結果を示す。図2において、太実線（左軸）が太陽光スペクトルのエネルギー密度（ $mW/cm^2/nm$ ）を示し、細破線（右軸）が太陽光スペクトルの電流密度（ $mA/cm^2/nm$ ）を示す。時刻が12:00のときのスペクトルがAM1.5である。これに対して、時刻が7:00-8:00では短波長光の強度及び光子数の低下が著しいが、時刻が9:00になるとその差は小さくなる。

30

【0041】

図3は、標準条件であるAM1.5スペクトル光がシリコン光電荷分離素子100に垂直に入射する場合について、各pn接合部の光電流密度が一致するような各pn接合部の厚さを示す。

【0042】

また、図4は、各pn接合部にて吸収される光のスペクトルを示す。図4では、第1のpn接合部10、第2のpn接合部12、第3のpn接合部14及び第4のpn接合部16のそれぞれにおいて吸収される光のスペクトルにそれぞれ1~4の番号を付して表した。また、併せてAM1.5のスペクトルも示す。

40

【0043】

短波長光は吸収係数が大きいので、入射面に近いpn接合部（第1のpn接合部10、第2のpn接合部12等）で吸収される。一方長波長光は吸収係数が小さいので、入射面に近い薄いpn接合部では十分には吸収されずに、遠い側のpn接合部（第3のpn接合部14<第4のpn接合部16等）にまで達する。すなわち、大雑把には、入射面に近いpn接合部では短波長光が、遠いpn接合部では長波長光が吸収される。このとき、シリコン光電荷分離素子100をもし太陽電池として用いるならば、通常の単接合素子と大よそ同じ変換効率を得ることができる。

50

【0044】

次に、各pn接合部（第1のpn接合部10、第2のpn接合部12、第3のpn接合部14及び第4のpn接合部16）を図3に示した厚さにしたシリコン光電荷分離素子100に時刻に応じてスペクトルが異なる光が入射した場合の各pn接合部の光電流密度Jを求めた。図5（a）は、垂直入射時の第1のpn接合部10、第2のpn接合部12、第3のpn接合部14及び第4のpn接合部16における光電流J₁～J₄の変化を示す。図5（a）では、第1のpn接合部10、第2のpn接合部12、第3のpn接合部14及び第4のpn接合部16における光電流J₁～J₄をそれぞれ実線、破線、一点鎖線及び二点鎖線で示している。時刻が7：00、8：00のときは、吸収係数が大きい短波長成分の強度が低下するので、入射面に近いpn接合部（第1のpn接合部10、第2のpn接合部12等）の光電流の減少がより顕著となった。時刻が9：00になると、そのスペクトルはAM1.5にかなり近づき、光電流密度J₁～J₄も時刻が12：00の値に近くなった。

10

【0045】

図5（b）は、AM1.5スペクトルの入射角が変化したときの第1のpn接合部10、第2のpn接合部12、第3のpn接合部14及び第4のpn接合部16における光電流密度J₁～J₄の変化を示す。図5（a）では、第1のpn接合部10、第2のpn接合部12、第3のpn接合部14及び第4のpn接合部16における光電流J₁～J₄をそれぞれ実線、破線、一点鎖線及び二点鎖線で示している。図5（b）に示されるように、入射角の変化は光電流密度J₁～J₄の値に殆ど影響しない。これは、シリコンの屈折率は、波長400nmに対して5.6～波長1000nmに対して3.6の範囲にあって大きいため、斜め方向から光が入射してもシリコン光電荷分離素子100の中では垂直に近い伝搬角度となるからである。例えば、波長1000nmの光について入射角80°であっても、シリコン光電荷分離素子100の中での伝搬角度は $\sin^{-1}(\sin 80^\circ / 3.6) = 16^\circ$ となり、垂直入射の場合に比べて光路長は $1 / \cos(16^\circ) = 1.04$ 倍となるに過ぎないからである。波長が短くなると、屈折率はさらに大きくなるため、斜め入射の影響はさらに小さくなる。

20

【0046】

光電流密度J₁～J₄が一致しない場合、シリコン光電荷分離素子100の出力電流密度は光電流密度J₁～J₄のうち最も小さい値となる。そこで、これの影響を、光電流密度J₁～J₄が完全に一致した場合の仮想値に対する不一致がある場合の値の比、すなわち、数式（5）に示すように、光電流密度J₁～J₄の平均値に対する最小値の比により定量化して光電流密度J₁～J₄の一致度と定義した。

30

【数5】

$$\frac{\text{Min}(J_1, J_2, J_3, J_4)}{(J_1 + J_2 + J_3 + J_4) / 4} \quad (5)$$

【0047】

図6は、太陽光スペクトル（正午にてAM1.5）及び入射角が変化したときの当該比を示す。時刻が7：00、8：00のときは、入射面に近いpn接合部（第1のpn接合部10、第2のpn接合部12等）の光電流が相対的に小さいので、不一致の影響が大きくなった。ただし、もしシリコン光電荷分離素子100が水平に設置されているならば、単位面積当たりの日射量が小さいので、1日の総出力に対する影響は小さくなる。時刻が9：00になると、そのスペクトルはAM1.5にかなり近づき、光電流密度J₁～J₄が完全に一致した場合の90%以上の出力電流密度が得られた。一方、入射角の変動の影響は僅かであった。

40

【0048】

以上のように、本実施の形態では、人工光合成のための光電極に適用することができるシリコン光電荷分離素子100を提案した。シリコン光電荷分離素子100では、積層さ

50

れる4つのpn接合部(第1のpn接合部10、第2のpn接合部12、第3のpn接合部14及び第4のpn接合部16)の厚さを適切な値にすることにより、早朝、夕方を除いて、各pn接合部にて発生する光電流が大よそ一致し、4積層化による損失が殆ど生じることなく動作すること、また入射角が変動してもその影響は殆どない。

【0049】

また、図7は、各pn接合の厚さが図3に示した最適値から変化したときの影響について調べた結果を示す。図7では、AM1.5のスペクトルを有する太陽光がシリコン光電荷分離素子100に垂直に入射する場合について数式(5)で示される出力電流密度への影響の指標を示している。第1のpn接合部10、第2のpn接合部12及び第3のpn接合部14については、厚さが最適値の80%程度まで薄くなると指標値が0.9に低下し、最適値の65~70%程度まで薄くなると指標値が0.8まで低下した。反対に、厚さが最適値の120~130%程度まで厚くなると指標値が0.9に低下し、最適値の150~160%程度まで厚くなると指標値が0.8まで低下した。一方、第4のpn接合部16については、厚さが最適値の50%程度まで薄くなると指標値が0.9に低下し、最適値の30%程度まで薄くなると指標値が0.8まで低下した。反対に、厚さが最適値より厚くなったとしても、最下層に位置していることから指標値に殆ど影響はなかった。

10

【0050】

以上の結果を考慮すると、太陽光スペクトルがAM1.5である場合に指標値を80%以上に維持するためには、第1のpn接合部10の膜厚は、最適膜厚の70%以上160%以下の膜厚とすることが好適である。具体的には、第1のpn接合部10の膜厚は、0.42 μ m以上1.02 μ m以下とすることが好適である。また、第2のpn接合部12の膜厚は、最適膜厚の70%以上150%以下の膜厚とすることが好適である。具体的には、1.65 μ m以上3.56 μ m以下とすることが好適である。また、第3のpn接合部14の膜厚は、最適膜厚の70%以上150%以下の膜厚とすることが好適である。具体的には、5.73 μ m以上14.8 μ m以下とすることが好適である。また、第4のpn接合部16の膜厚は、最適膜厚の30%以上の膜厚とすることが好適である。具体的には、60 μ m以上とすることが好適である。

20

【0051】

また、他の緯度の地点においても同様の検討を行った。緯度34°及び56°の地点の春分の日及び秋分の日における南中時の太陽光スペクトルはそれぞれAM1.2及びAM1.8である。

30

【0052】

図8は、AM1.2の太陽光スペクトルがシリコン光電荷分離素子100に垂直に入射する場合について、各pn接合部の光電流密度が一致するような各pn接合部の厚さを示す。

【0053】

また、図9は、太陽光スペクトル(正午にてAM1.2)及び入射角が変化したときの数式(5)の比を示す。時刻及び入射角の変化に伴う光電流密度 $J_1 \sim J_4$ の不一致の影響は、緯度48°の場合とほぼ同様であった。

【0054】

さらに、図10は、各pn接合の厚さが図8に示した最適値から変化したときの影響について調べた結果を示す。図10では、AM1.2のスペクトルを有する太陽光がシリコン光電荷分離素子100に垂直に入射する場合について数式(5)で示される出力電流密度への影響の指標を示している。各pn接合の厚さによる変動への影響は、AM1.5の太陽光スペクトルの場合とほぼ同様であった。すなわち、第1のpn接合部10、第2のpn接合部12及び第3のpn接合部14については、厚さが最適値の80%程度まで薄くなると指標値が0.9に低下し、最適値の65~70%程度まで薄くなると指標値が0.8まで低下した。反対に、厚さが最適値の120~130%程度まで厚くなると指標値が0.9に低下し、最適値の150~160%程度まで厚くなると指標値が0.8まで低下した。一方、第4のpn接合部16については、厚さが最適値の50%程度まで薄くな

40

50

ると指標値が0.9に低下し、最適値の30%程度まで薄くなると指標値が0.8まで低下した。反対に、厚さが最適値より厚くなったとしても、最下層に位置していることから指標値に殆ど影響はなかった。

【0055】

以上の結果を考慮すると、太陽光スペクトルがAM1.2である場合に指標値を80%以上に維持するためには、第1のpn接合部10の膜厚は、最適膜厚の70%以上160%以下の膜厚とすることが好適である。具体的には、第1のpn接合部10の膜厚は、0.44 μ m以上1.02 μ m以下とすることが好適である。また、第2のpn接合部12の膜厚は、最適膜厚の70%以上150%以下の膜厚とすることが好適である。具体的には、1.58 μ m以上3.38 μ m以下とすることが好適である。また、第3のpn接合部14の膜厚は、最適膜厚の70%以上150%以下の膜厚とすることが好適である。具体的には、6.44 μ m以上13.8 μ m以下とすることが好適である。また、第4のpn接合部16の膜厚は、最適膜厚の30%以上の膜厚とすることが好適である。具体的には、60 μ m以上とすることが好適である。

10

【0056】

図11は、AM1.8の太陽光スペクトルがシリコン光電荷分離素子100に垂直に入射する場合について、各pn接合部の光電流密度が一致するような各pn接合部の厚さを示す。

【0057】

また、図12は、太陽光スペクトル(正午にてAM1.8)及び入射角が変化したときの数式(5)の比を示す。時刻及び入射角の変化に伴う光電流密度 $J_1 \sim J_4$ の不一致の影響は、緯度48°及び34°の場合とほぼ同様であった。

20

【0058】

さらに、図13は、各pn接合の厚さが図10に示した最適値から変化したときの影響について調べた結果を示す。図13では、AM1.8のスペクトルを有する太陽光がシリコン光電荷分離素子100に垂直に入射する場合について数式(5)で示される出力電流密度への影響の指標を示している。各pn接合の厚さによる変動への影響は、AM1.5及びAM1.2の太陽光スペクトルの場合とほぼ同様であった。すなわち、第1のpn接合部10、第2のpn接合部12及び第3のpn接合部14については、厚さが最適値の80%程度まで薄くなると指標値が0.9に低下し、最適値の65~70%程度まで薄くなると指標値が0.8まで低下した。反対に、厚さが最適値の120~130%程度まで厚くなると指標値が0.9に低下し、最適値の150~160%程度まで厚くなると指標値が0.8まで低下した。一方、第4のpn接合部16については、厚さが最適値の50%程度まで薄くなると指標値が0.9に低下し、最適値の30%程度まで薄くなると指標値が0.8まで低下した。反対に、厚さが最適値より厚くなったとしても、最下層に位置していることから指標値に殆ど影響はなかった。

30

【0059】

以上の結果を考慮すると、太陽光スペクトルがAM1.2である場合に指標値を80%以上に維持するためには、第1のpn接合部10の膜厚は、最適膜厚の70%以上160%以下の膜厚とすることが好適である。具体的には、第1のpn接合部10の膜厚は、0.50 μ m以上1.14 μ m以下とすることが好適である。また、第2のpn接合部12の膜厚は、最適膜厚の70%以上150%以下の膜厚とすることが好適である。具体的には、1.70 μ m以上3.66 μ m以下とすることが好適である。また、第3のpn接合部14の膜厚は、最適膜厚の70%以上150%以下の膜厚とすることが好適である。具体的には、6.81 μ m以上14.6 μ m以下とすることが好適である。また、第4のpn接合部16の膜厚は、最適膜厚の30%以上の膜厚とすることが好適である。具体的には、60 μ m以上とすることが好適である。

40

【0060】

以上のように、本実施の形態によれば、太陽光を照射することで所望の出力電圧を得ることができると共に、日照条件の変化によって特性が大きく変化することのない高効率の

50

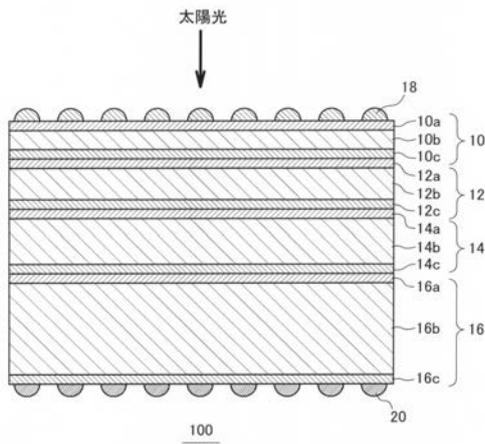
シリコン光電荷分離素子100を実現することができる。また、結晶系シリコンを用いることによって、III-V族化合物に比べて製造コストを抑制することができる。

【符号の説明】

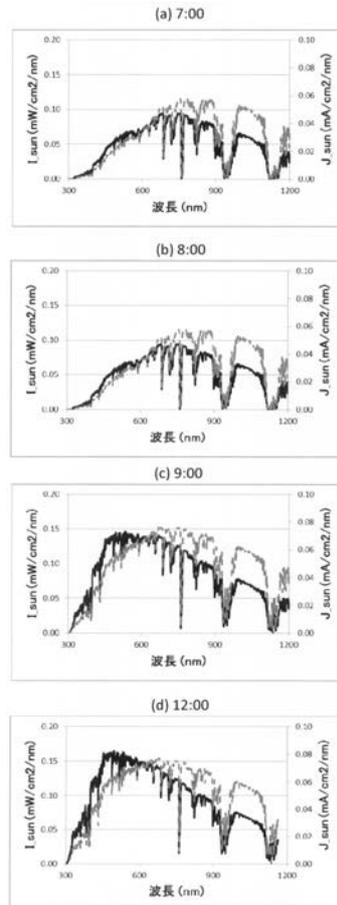
【0061】

10 第1のpn接合部、10a p⁺層、10b n層、10c n⁺層、12 第2のpn接合部、12a p⁺層、12b n層、12c n⁺層、14 第3のpn接合部、14a p⁺層、14b n層、14c n⁺層、16 第4のpn接合部、16a p⁺層、16b n層、16c n⁺層、18 酸化触媒、20 還元触媒、100 シリコン光電荷分離素子。

【図1】



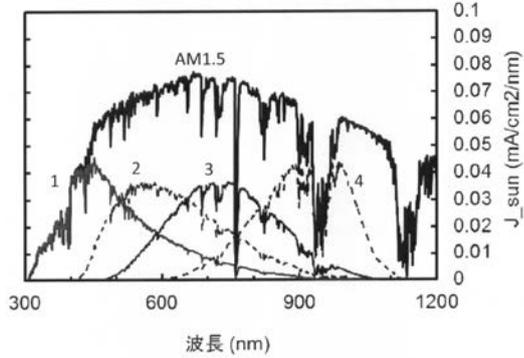
【図2】



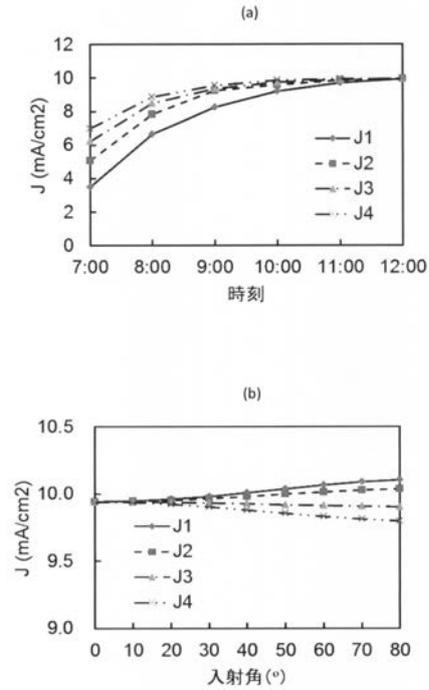
【 図 3 】

pn 接合	1	2	3	4
厚さ d (μm)	0.638	2.37	9.55	200
電流密度 J (mA/cm^2)	9.940	9.942	9.940	9.939

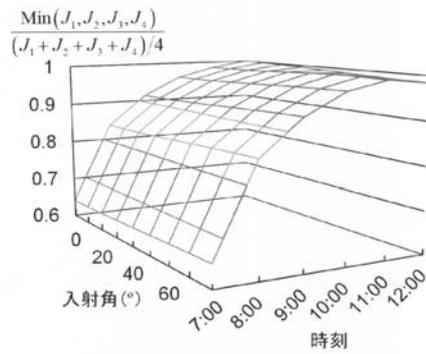
【 図 4 】



【 図 5 】



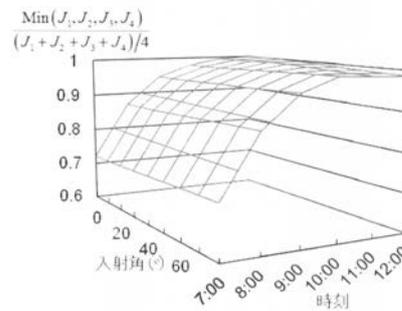
【 図 6 】



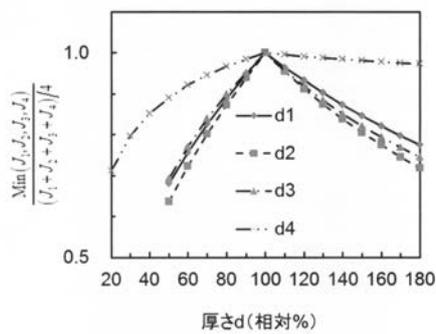
【 図 8 】

pn 接合	1	2	3	4
厚さ d (μm)	0.628	2.25	9.20	200
光電流密度 J (mA/cm^2)	10.7	10.7	10.7	10.7

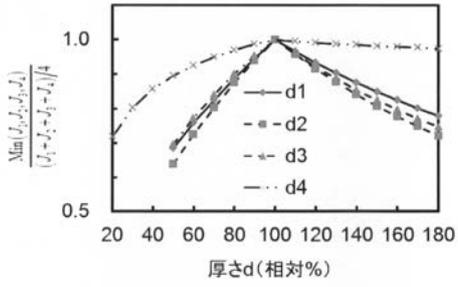
【 図 9 】



【 図 7 】



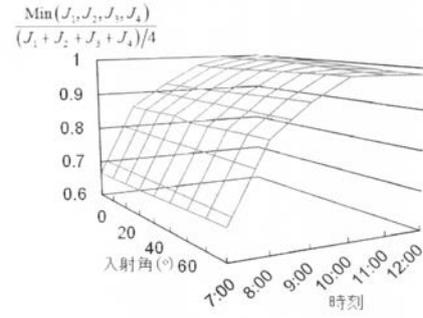
【 図 1 0 】



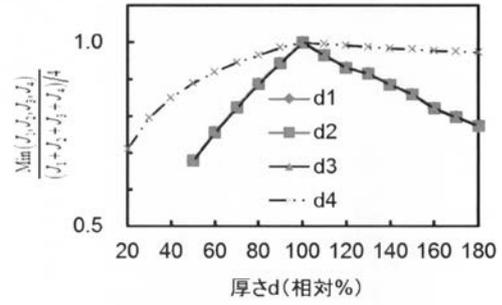
【 図 1 1 】

pn 接合	1	2	3	4
厚さ d (μm)	0.714	2.44	9.74	200
光電流密度 J (mA/cm^2)	9.16	9.16	9.16	9.16

【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G169 AA03 BA22A BA27A BA48A BB06A BC18A BC22A BC25A BC54A BC67A
BC70A BD05A BD15A CA07 CA08 DA06 EB15X EE06 EE08 HA01
HF02 HF05
5F151 AA16 BA05 CB30 DA03 DA17 GA04 HA20