

(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2011-198848

(P2011-198848A)

(43) 公開日 平成23年10月6日(2011.10.6)

(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 W 5 F 1 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2010-61574 (P2010-61574)</p> <p>(22) 出願日 平成22年3月17日 (2010. 3. 17)</p> <p>(出願人による申告) 平成21年度、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構、「新エネルギー技術研究開発 革新的太陽光発電技術研究開発 (革新型太陽電池国際研究拠点整備事業) 低倍率集光型薄膜フルスペクトル太陽電池の研究開発 (サブセル界面接合技術)」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願</p>	<p>(71) 出願人 000006013 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号</p> <p>(74) 代理人 100089118 弁理士 酒井 宏明</p> <p>(72) 発明者 金本 恭三 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内</p> <p>(72) 発明者 時岡 秀忠 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内</p> <p>(72) 発明者 淵上 宏幸 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内</p> <p>Fターム(参考) 5F151 AA04 AA05 DA04 DA16 DA18 FA02 FA06 FA19 FA23 GA03</p>
---	--

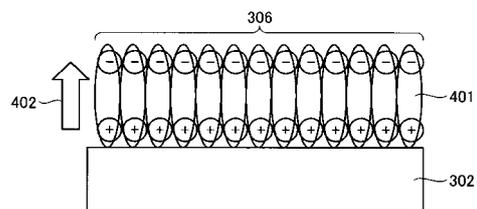
(54) 【発明の名称】 光電変換装置、及び光電変換装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 中間層を挟む2つの光電変換層の間における導電性を向上できる光電変換装置、及び光電変換装置の製造方法を得ること。

【解決手段】 光電変換装置は、n型半導体層とp型半導体層とを有する第1光電変換層と、前記第1光電変換層と光吸収波長特性が異なり、n型半導体層とp型半導体層とを有する第2光電変換層と、前記第1光電変換層におけるn型半導体層と前記第2光電変換層におけるp型半導体層とに挟まれた中間層とを備え、前記中間層は、電気2重層を有し、分子内の正電荷の部位が前記第1光電変換層におけるn型半導体層の側に向き、前記分子内の負電荷の部位が前記第2光電変換層におけるp型半導体層の側に向くように、前記分子が配向している。

【選択図】 図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

n 型半導体層と p 型半導体層とを有する第 1 光電変換層と、  
 前記第 1 光電変換層と光吸収波長特性が異なり、n 型半導体層と p 型半導体層とを有する第 2 光電変換層と、  
 前記第 1 光電変換層における n 型半導体層と前記第 2 光電変換層における p 型半導体層とに挟まれた中間層と、  
 を備え、  
 前記中間層は、電気 2 重層を有し、分子内の正電荷の部位が前記第 1 光電変換層における n 型半導体層の側に向き、前記分子内の負電荷の部位が前記第 2 光電変換層における p 型半導体層の側に向くように、前記分子が配向している  
 ことを特徴とする光電変換装置。

10

## 【請求項 2】

前記第 1 光電変換層及び前記中間層は、前記第 2 光電変換層に対して光入射側に配され、  
 前記中間層は、少なくとも前記第 2 光電変換層で吸収する光波長領域で透光性を有することを特徴とする請求項 1 に記載の光電変換装置。

## 【請求項 3】

前記中間層は、電気双極子の向きの互いにそろった分子が 2 次元的に複数配された単分子層で形成されている  
 ことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の光電変換装置。

20

## 【請求項 4】

前記中間層は、前記第 1 光電変換層が前記中間層に対して光入射側に配され前記第 1 光電変換層内において p 型半導体層が光入射側に配され n 型半導体層が光入射側と反対側に配される場合、 $(3 + 2n)$  フッ化アルキルシラン  $[CF_3(CH_2)_2(CF_2)_nSi(OCH_3)_3; n = 0 \sim 6]$  よりなる一群の物質から選択された物質で形成されている  
 ことを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の光電変換装置。

## 【請求項 5】

前記中間層は、パラ置換ベンゼンクロライド誘導体よりなる一群の物質から選択された物質で形成されている  
 ことを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の光電変換装置。

30

## 【請求項 6】

n 型半導体層と p 型半導体層とを有する第 1 光電変換層を形成する工程と、  
 前記第 1 光電変換層と光吸収波長特性が異なり、n 型半導体層と p 型半導体層とを有する第 2 光電変換層を形成する工程と、  
 前記第 1 光電変換層における n 型半導体層と前記第 2 光電変換層における p 型半導体層とに挟まれるべき位置に、電気 2 重層を有する中間層を形成する工程と、  
 を備え、  
 前記中間層を形成する工程では、分子内の正電荷の部分が前記第 1 光電変換層における n 型半導体層の側に向き、前記分子内の負電荷の部分が前記第 2 光電変換層における p 型半導体層側に向くように、前記分子を配向させる自己組織化を行う  
 ことを特徴とする光電変換装置の製造方法。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、光電変換装置、及び光電変換装置の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

光エネルギーを電気エネルギーに変換する光電変換装置として、光吸収波長特性の異な

50

る複数の薄膜光電変換層が積層された積層型の薄膜太陽電池が知られている。このような積層型の薄膜太陽電池では、透明電極が形成された絶縁性の透明基板上に、それぞれ薄膜半導体である p 型層、i 型層、n 型層が順に堆積された光電変換層を複数積層されており、その上に裏面電極として反射導電膜が形成されている。この積層型の薄膜太陽電池は、絶縁性の透明基板側から複数の光電変換層への光入射により光起電力を発生する。

#### 【0003】

特許文献 1 には、薄膜シリコン積層型太陽電池において、非晶質シリコン太陽電池（トップセル）と結晶質シリコン太陽電池（ボトムセル）との間に、透明中間層が配された構成が記載されている。この透明中間層は、非晶質シリコン太陽電池（トップセル）で発電に使用されるスペクトル領域の太陽光を反射させて非晶質シリコン太陽電池（トップセル）に再入射させる。これにより、特許文献 1 によれば、非晶質シリコン太陽電池（トップセル）における発電効率を向上できるとされている。

10

#### 【0004】

特許文献 2 には、タンデム型光電変換素子において、フロントセルとバックセルとを接続する接続層を、電子輸送性がありシアノ基（CN）が配位された有機化合物で形成することが記載されている。これにより、特許文献 2 によれば、接続層にホールを生成する機能を持たせることができるので、フロントセルとバックセルとの間で障壁の少ない接合が可能になるとされている。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

20

#### 【0005】

【特許文献 1】特開 2006 - 120747 号公報

【特許文献 2】特開 2008 - 117798 号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

特許文献 1 には、透明中間層の材料として、ZnO、ITO、あるいは SnO<sub>2</sub> を用いることが示されている。この透明中間層は、非晶質シリコン太陽電池（トップセル）における n 型シリコン層と結晶質シリコン太陽電池（ボトムセル）における p 型シリコン層とに挟まれている。

30

#### 【0007】

特許文献 1 に記載された透明中間層は、透光性とキャリア導電性とを両立するために、n 型半導体になっていると考えられる。透明中間層が n 型半導体になっていると、n 型シリコン層との接触抵抗は低く出来ても反対側の p 型シリコン層との接触抵抗は p - n 逆接合となるため接触抵抗の低減が難しい。これにより、透明中間層を間にして配された非晶質シリコン太陽電池及び結晶質シリコン太陽電池（2 つの光電変換層）の間における導電性が低下する。特に、非晶質シリコン太陽電池や結晶質シリコン太陽電池が発生する電流が高い場合には、p - n 逆接合となる部分の抵抗によって流れる電流が制限され、薄膜シリコン積層型太陽電池（光電変換装置）の光変換効率が著しく低下する。

#### 【0008】

40

また、特許文献 2 の技術では、接続層が、フロントセルにおけるホールブロック層（n 型有機半導体）とバックセルにおけるホール輸送層（p 型有機半導体）とに挟まれている。また、接続層が電子輸送材料を基本骨格としているため、接続層に接する n 型有機半導体との親和性が高いとされている。しかし、特許文献 2 には、接続層に接する p 型有機半導体との親和性について記載がない。また、特許文献 2 には、接続層内で各分子がどのような向きにあるのかについて記載がない。

#### 【0009】

本発明は、上記に鑑みてなされたものであって、中間層を挟む 2 つの光電変換層の間における導電性を向上できる光電変換装置、及び光電変換装置の製造方法を得ることを目的とする。

50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

上述した課題を解決し、目的を達成するために、本発明の1つの側面にかかる光電変換装置は、n型半導体層とp型半導体層とを有する第1光電変換層と、前記第1光電変換層と光吸収波長特性が異なり、n型半導体層とp型半導体層とを有する第2光電変換層と、前記第1光電変換層におけるn型半導体層と前記第2光電変換層におけるp型半導体層とに挟まれた中間層とを備え、前記中間層は、電気2重層を有し、分子内の正電荷の部位が前記第1光電変換層におけるn型半導体層の側に向き、前記分子内の負電荷の部位が前記第2光電変換層におけるp型半導体層の側に向くように、前記分子が配向していることを特徴とする。

10

## 【発明の効果】

## 【0011】

本発明によれば、中間層の近傍において第1光電変換層におけるn型半導体層の電子エネルギーレベルと第2光電変換層におけるp型半導体層の正孔エネルギーレベルとが近づき、第2光電変換層におけるp型半導体層と第1光電変換層におけるn型半導体層との間でトンネル電流が中間層を介して流れやすくなる。すなわち、中間層を挟む2つの光電変換層の間における導電性を向上できる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0012】

【図1】図1は、実施の形態1に係る光電変換装置の概略構成を示す断面図である。

20

【図2】図2は、実施の形態1における中間層の形成途中における状態を示す模式図である。

【図3】図3は、実施の形態1における中間層とその両側に接合された半導体層のエネルギーバンドを示す図である。

【図4】図4は、比較例における中間層とその両側に接合された半導体層のエネルギーバンドを示す図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0013】

以下に、本発明にかかる光電変換装置の実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。なお、この実施の形態によりこの発明が限定されるものではない。

30

## 【0014】

実施の形態1 .

実施の形態1に係る光電変換装置の概略構成を、図1を用いて説明する。図1は、実施の形態1に係る光電変換装置の概略構成を示す断面図である。

## 【0015】

光電変換装置1では、基板2の上に、透明電極3、光電変換層(第1光電変換層)4、中間層5、光電変換層(第2光電変換層)6、裏面電極7が順に積層されている。なお、基板2上すなわち基板2及び透明電極3の間には、不純物の阻止層として、必要に応じて酸化Siなどのアンダーコート層8を設けるようにしてもよい。

## 【0016】

40

基板2は、絶縁性を有する透明な物質(例えば、ガラス)で形成されている。透明電極3は、基板2の上に配されている。透明電極3は、その表面に、微細な凹凸である表面テクスチャ構造を有する。

## 【0017】

光電変換層4と光電変換層6とは、ともにSiを主成分とするが、異なる結晶構造を有する。光電変換層4は、例えば、非晶質Siで形成されている。光電変換層6は、例えば、微結晶Siで形成されている。光電変換層4と光電変換層6とは、その結晶構造の違いにより異なるバンドギャップを有し、従って異なる光吸収波長特性を有する。光電変換層4は、受けた光のうち第1の波長領域の光を吸収し、その第1の波長領域の光に応じた電荷を発生させる(発電する)。光電変換層6は、受けた光のうち第2の波長領域の光を吸

50

収し、その第2の波長領域の光に応じた電荷を発生させる（発電する）。

【0018】

実施の形態1の光電変換装置1は、透明の基板2を用いて、主として基板2側から入射する光を電気に変換する装置である。すなわち、光電変換層4及び中間層5は、光電変換層6に対して光入射側に配されている。光電変換層4の発電素子と光電変換層6の発電素子とが積層方向に直列に接続されて、それぞれの光電変換層で発生した電流（電荷）が透明電極3と裏面電極7とから取り出される構成である。このような光電変換装置はタンデム型の太陽電池として用いることができる。

【0019】

タンデム型の太陽電池では、光を入射する側に、主として短い波長の光を吸収して電気エネルギーに変換するバンドギャップの大きい光電変換層が配置され、裏面側（光入射側と反対側）に、前者よりも長い波長の光を吸収して電気エネルギーに変換するバンドギャップの小さい光電変換層が配置される。

10

【0020】

光電変換層4では、基板2側から順に、p型半導体層4a、i型半導体層4b、n型半導体層4c、n型半導体層4dが積層されている。p型半導体層4aは、ボロンなどのp型不純物を含む半導体（例えば、非晶質SiC）で形成されている。i型半導体層4bは、真性の半導体（例えば、非晶質Si）で形成されている。n型半導体層4c、4dは、リン、砒素などのn型不純物を含む半導体（例えば、非晶質Si）で形成されている。なお、p型半導体層4aとi型半導体層4bとの間に（例えば、非晶質SiCで形成された）i型半導体層がさらに挿入されていても良い。

20

【0021】

光電変換層6では、基板2側から順に、p型半導体層6d、p型半導体層6a、i型半導体層6b、n型半導体層6cが積層されている。p型半導体層6d、6aは、ボロンなどのp型不純物を含む半導体（例えば、微結晶Si）で形成されている。i型半導体層6bは、真性の半導体（例えば、微結晶Si）で形成されている。n型半導体層6cは、リン、砒素などのn型不純物を含む半導体（例えば、微結晶Si）で形成されている。

【0022】

裏面電極7は、例えば、AlやAl合金などの反射率の高い金属で形成することができる。Alの代わりにAgを用いてもよい。反射性能に優れた物質で裏面電極7が形成されていると、光電変換層6を透過した光は裏面電極7により再び光電変換層6側に反射されて光電変換層6で光電変換されるので変換効率が向上する。光電変換される波長領域（第2の波長領域）の光を効果的に反射するために、裏面電極7とn型半導体層6cとの間に適当な光学特性を有するZnOなどの透明導電層11を挿入してもよい。

30

【0023】

中間層5は、光電変換層4と光電変換層6とに挟まれた層である。すなわち、中間層5は、光電変換層（第1光電変換層）4におけるn型半導体層4dと光電変換層（第2光電変換層）6におけるp型半導体層6dとに挟まれている。中間層5は、光電変換層4で吸収されなかった光（受けた光のうち第1の波長領域を除く光）を光電変換層6側に透過すると同時に、中間層5は、光電変換層4と光電変換層6との間を電氣的に導通させる。

40

【0024】

中間層5が光電変換層6で吸収する波長領域（第2の波長領域）の光を透過する一方、光電変換層4で吸収する波長領域（第1の波長領域）の光を光電変換層4側に反射する光学特性を備えると、光電変換層4を通過した光が再び光電変換層4に入射して光電変換されるので変換効率が向上する。すなわち、中間層5は、少なくとも光電変換層（第2光電変換層）6で吸収する光波長領域（第2の波長領域）で透光性を有し、光電変換層4で吸収する光波長領域（第1の波長領域）で反射性能を有する。

【0025】

中間層5は、その層を挟む2つの光電変換層（光電変換層4及び光電変換層6）の間のキャリア（電荷、電流）を滞りなく伝えなければならないため、キャリア伝導性（導電性

50

)を有していることが必須である。2つの光電変換層(光電変換層4及び光電変換層6)間でキャリア伝導が妨げられると、実効的な光電変換層間の接続抵抗が高くなり、太陽電池の曲線因子(Fill Factor: FF)が低下し、結果として発電効率(光電変換効率)が低下する。そのため中間層5は、所定の波長領域(第2の波長領域)における透光性と2つの光電変換層(光電変換層4及び光電変換層6)間におけるキャリア導電性とを両立させなければならない。

#### 【0026】

実施の形態1では、中間層5の構造を、電気双極子を備えた分子からなる電気2重層としている。すなわち、中間層5は、電気双極子を有する分子で形成されている。中間層5は、分子内の正電荷の部位が光電変換層(第1光電変換層)4におけるn型半導体層4dの側に向き、分子内の負電荷の部位が光電変換層(第2光電変換層)6におけるp型半導体層6dの側に向くように、分子が配向している。また、中間層5は、透光性を有している。

10

#### 【0027】

次に、実施の形態1に係る光電変換装置1の製造方法について、図1及び図2を用いて説明する。図2は、実施の形態1における中間層の形成途中における状態を示す模式図である。

#### 【0028】

第1の工程では、基板2の上に、(アンダーコート層8、)透明電極3、p型半導体層4a、i型半導体層4b、n型半導体層4c、及びn型半導体層4dを順に形成する。これにより、n型半導体層4cとp型半導体層4aとを有する光電変換層(第1光電変換層)4を形成する。

20

#### 【0029】

第2の工程では、光電変換層(第1光電変換層)4におけるn型半導体層4dと光電変換層(第2光電変換層)6におけるp型半導体層6dとに挟まれるべき位置、すなわち光電変換層(第1光電変換層)4の上に、電気2重層を有する中間層5を形成する。中間層5は、例えば、3フッ化アルキルシラン(FAS3 [3, 3, 3-trifluoropropyl-trimethoxysilane,  $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ])を気相中での接触反応による自己組織化を行い単分子層として形成した。なお、中間層5は、溶液への浸漬法や真空蒸着法などでも形成することができる。

30

#### 【0030】

ここで、光電変換層4は、基板2上に透明電極3を通して入射した光がp型半導体層4a側から入射するように、p-i-nの順序で例えば非晶質Siで形成されている。このため、中間層5は、光電変換層4におけるn型半導体層4dの上に形成する事になる。n型半導体層4dを例えば非晶質Siで形成した後に成膜装置から取り出した試料の表面(n型半導体層4dの表面)に、中間層5を成膜するのであるが、フッ化アルキルシランを入れた容器と試料とを密閉容器の中に封入して試料の全体を150程度に加熱し3時間保持することでフッ化アルキルシラン膜を中間層5として自己組織化により形成した。自己組織化による形成とは、図2に示したように、シラン部分(正電荷の部位)が(例えば非晶質Siで形成された)n型半導体層4d側に、フッ素部分(負電荷の部位)が外側(n型半導体層4d側と反対側)に配向して単分子層形成されていることを意味する。言い換えると、電気双極子による電気双極子モーメント402の向きが揃っている。すなわち、中間層5は、図2に示すように、電気双極子(電気双極子モーメント402)の向きの互いにそろった分子401が2次的に複数配された単分子層で形成されている。

40

#### 【0031】

このようにフッ化アルキルシランとSi(n型半導体層4d)との反応性によりシラン部分がSi側(n型半導体層4dの側)に、フッ素部分が表面側(形成されるべきp型半導体層6dの側)に配向する。この結果、基板側(n型半導体層4dの側)が正電荷の層、表面側(形成されるべきp型半導体層6dの側)が負電荷の層の電気2重層が形成される。

50

## 【0032】

なお、フッ化アルキルシランとしては例えば1分子中にフッ素を3原子含むFAS3 [  $CF_3(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$  ] が最も好ましいが、これよりもフッ素をたくさん含む分子量の大きな分子でも可能である。ただしこの場合には膜厚が厚くなってしまいうために中間層の伝導性が損なわれるため厚くとも1nm程度に留めておくのが好ましい。この時のフッ素は15原子程度でFAS15 [  $CF_3(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$  ] である。すなわち、中間層5は、光電変換層4が中間層5に対して光入射側に配され光電変換層4内においてp型半導体層4aが光入射側に配されn型半導体層4c、4dが光入射側と反対側に配される場合、 $(3+2n)$ フッ化アルキルシラン [  $CF_3(CH_2)_2(CF_2)_nSi(OCH_3)_3$ ;  $n=0\sim6$  ] よりなる一群の物質から選択された物質で形成されていてもよい。

10

## 【0033】

第3の工程では、中間層5の上に、p型半導体層6d、p型半導体層6a、i型半導体層6b、n型半導体層6cを順に形成する。これにより、n型半導体層6cとp型半導体層6d、6aとを有する光電変換層(第2光電変換層)6を形成する。

## 【0034】

そして、光電変換層6の上に、(透明導電層11、)裏面電極7を順に形成する。これにより、図1に示す光電変換装置1が得られる。

## 【0035】

次に、実施の形態1における中間層5によりどのように2つの光電変換層(光電変換層4及び光電変換層6)の間の導電性が向上されるのかについて、図3を用いて説明する。図3は、実施の形態1における中間層とその両側に接合された半導体層のエネルギーバンドを示す図である。

20

## 【0036】

図3は、n型半導体層302(図1に示すn型半導体層4d)とp型半導体層303(図1に示すp型半導体層6d)との間に中間層306(図1に示す中間層5)が挟まれている。中間層(電気2重層からなる分子膜)306内において、n型半導体層302側に負電荷保持部304が位置し、p型半導体層303側に正電荷保持部305が位置している状態が図示されている。図3中の点線はフェルミレベル $E_f$ を示す。

30

## 【0037】

ここで、仮に、図4に示すように、中間層1301がZnO、ITO、あるいはSnO<sub>2</sub>で形成されている場合を考える。この場合、中間層1307自体がn型半導体になる。そして、中間層1307の両側に位置するn型半導体層1302の伝導帯エネルギー( $E_{c,n}$ )、価電子帯エネルギー( $E_{v,n}$ )、p型半導体層1303の伝導帯エネルギー( $E_{c,p}$ )、価電子帯エネルギー( $E_{v,p}$ )のエネルギーレベルは、いずれも、中間層1301の近傍で変化しない。すなわち、中間層1301の近傍において、n型半導体層302の伝導帯エネルギー( $E_{c,n}$ )とp型半導体層303の伝導帯エネルギー( $E_{c,p}$ )とが同等のレベルである。また、中間層1301の近傍において、n型半導体層1302の価電子帯エネルギー( $E_{v,n}$ )とp型半導体層1303の価電子帯エネルギー( $E_{v,p}$ )とが同等のレベルである。これにより、p型半導体層1303とn型半導体層1302との間でトンネル伝導を行わせることが困難である。

40

## 【0038】

それに対して、実施の形態1では、図3に示すように、中間層306(図1に示す中間層5)内において、n型半導体層302(図1に示すn型半導体層4d)側に正電荷保持部305(正電荷の層)、p型半導体層303(図1に示すp型半導体層6d)側に負電荷保持部304(負電荷の層)を配置する。これにより、それぞれの層の正孔(正電荷)と電子(負電荷)との蓄積傾向の違いによって、中間層5の近傍、すなわち正電荷保持部305及び負電荷保持部304の界面の近傍では、n型半導体層302、p型半導体層303のエネルギーレベルの傾きが変化している。この結果、n型半導体層302の伝導帯

50

エネルギー ( $E_c, n$ ) と、p 型半導体層 303 の価電子帯エネルギー ( $E_v, p$ ) とが接近している。

【0039】

つまり、正電荷保持部 305 及び負電荷保持部 304 の界面近傍で n 型半導体層 302 の電子エネルギーレベルと p 型半導体層 303 の正孔エネルギーレベルとが近づくようにそれぞれのエネルギーレベルが変化している。このように、n 型伝導帯 - p 型価電子帯間のエネルギーギャップが小さいと、層間のトンネル伝導が増進され、キャリア再結合が増進されて、電流が流れやすくなる。

【0040】

以上のように、実施の形態 1 では、中間層 306 の近傍において n 型半導体層 302 の電子エネルギーレベルと p 型半導体層 303 の正孔エネルギーレベルとが近づき、p 型半導体層 6a と n 型半導体層 4c との間でトンネル電流が中間層 5 を介して流れやすくなる (電荷のトンネル伝導を行わせやすくなる)。すなわち、中間層 5 を挟む 2 つの光電変換層 4、6 の間における導電性を向上できる。この結果、光電変換装置 1 の光電変換効率が増進される。また、中間層 5 を自己組織化により単分子膜として形成できるため、光電変換装置 1 の製造コストの低コスト化が図れる。

10

【0041】

また、仮に、ポテンシャルを制御するために絶縁膜中の固定電荷を利用する場合を考える。この場合、絶縁膜厚を薄くしてトンネル電流を増やそうとすると電荷が少なくなるとポテンシャル制御効果が小さくなる。導電性を維持しつつポテンシャルを制御することが困難である。

20

【0042】

それに対して、実施の形態 1 によれば、中間層 5 内に正電荷保持部 305 及び負電荷保持部 304 の電気 2 重層を形成してポテンシャルを制御するために、電荷が少なくなることなくトンネル電流を増やすことができる。

【0043】

なお、光吸収波長特性の異なる光電変換層として、実施の形態 1 では光電変換層 4 と光電変換層 6 とで結晶化率の異なる材料を用いたが、元素組成の異なる層としてもよい。例えば、光電変換層 4 と光電変換層 6 とは、Si 半導体層に添加する Ge や C の割合を変化させ、バンドギャップを調整して積層する光電変換層で光吸収波長特性が異なるように調整してもよい。また、光電変換装置 1 において、積層される光電変換層は 3 つ以上としてもよい。その場合、中間層 5 が各光電変換層の間に配され 2 つ以上ある構成としてもよい。

30

【0044】

また、光電変換装置 1 における各層の積層の順番は、上記に限定されない。すなわち、光電変換装置 1 において、基板 2 からの積層順序を反対として、基板 2 と反対側の膜面側から光を入射する構成としてもよい。膜面側から光を入射する場合、基板 2 は透明でなくてよい。

【0045】

例えば、中間層 5 が、光電変換層 (第 1 光電変換層) 4 における n 型半導体層 4d と光電変換層 (第 2 光電変換層) 6 における p 型半導体層とに挟まれていれば、光電変換装置 1 において、基板 2 の上に、透明電極 3、光電変換層 (第 2 光電変換層) 6、中間層 5、光電変換層 (第 1 光電変換層) 4、裏面電極 7 が順に積層されていてもよい。この場合、例えば、光電変換層 4 では、基板 2 側から順に、n 型半導体層 4d、n 型半導体層 4c、i 型半導体層 4b、p 型半導体層 4a が積層されていてもよい。光電変換層 6 では、基板 2 側から順に、n 型半導体層 6c、i 型半導体層 6b、p 型半導体層 6a、p 型半導体層 6d が積層されていてもよい。

40

【0046】

また、この場合、第 1 の工程では、基板 2 の上に、(アンダーコート層 8、) 透明電極 3、n 型半導体層 6c、i 型半導体層 6b、p 型半導体層 6a、p 型半導体層 6d を順に

50

形成する。これにより、n型半導体層6cとp型半導体層6d、6aとを有する光電変換層(第2光電変換層)6を形成する。第2の工程では、光電変換層(第1光電変換層)4におけるn型半導体層4dと光電変換層(第2光電変換層)6におけるp型半導体層6dとに挟まれるべき位置、すなわち光電変換層(第2光電変換層)6の上に、電気双極子を有する分子で中間層5を形成する。第3の工程では、中間層5の上に、n型半導体層6c、i型半導体層6b、p型半導体層6a、p型半導体層6dを順に形成する。これにより、n型半導体層6cとp型半導体層6d、6aとを有する光電変換層(第2光電変換層)6を形成する。これにより、光電変換層(第1光電変換層)4におけるn型半導体層4dと光電変換層(第2光電変換層)6におけるp型半導体層とに挟まれた中間層5が得られる。

10

## 【0047】

実施の形態2.

実施の形態2に係る光電変換装置1について説明する。以下では、実施の形態1と異なる点を中心に説明する。

## 【0048】

実施の形態2に係る光電変換装置1は、中間層5が、パラ置換ベンゼンクロライド誘導体よりなる一群の物質から選択された物質で形成されている。すなわち、第2の工程において、中間層5は、例えば、p置換クロロフェニルフォスフォルジクロライドを1mモル含有したジクロロメタン5分間浸漬することで自己組織化を行い単分子膜として形成した。さらにこれを窒素ガス雰囲気中150で乾燥した。

20

## 【0049】

このように形成した単分子膜は、COCl基(正電荷の部位)がn型半導体層4dの側に向き、Cl基(負電荷の部位)がp型半導体層6dの側に向くように、分子が配向したものとなる。この結果、基板側(n型半導体層4dの側)が正電荷の層、表面側(形成されるべきp型半導体層6dの側)が負電荷の層の電気2重層が形成される。

## 【0050】

したがって、実施の形態2によっても、中間層306の近傍においてn型半導体層302(n型半導体層4d)の電子エネルギーレベルとp型半導体層303(p型半導体層6d)の正孔エネルギーレベルとが近づき、p型半導体層6aとn型半導体層4cとの間でトンネル電流が中間層5を介して流れやすくなる(電荷のトンネル伝導を行わせやすくなる)。

30

## 【0051】

以上の実施の形態の構成は、特にSiを主成分とする半導体層からなる光電変換層の変換効率向上に適するが、Si系以外の化合物半導体系、有機物系などの材料にも適用可能である。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0052】

以上のように、本発明にかかる光電変換装置、及び光電変換装置の製造方法は、積層型の薄膜太陽電池に有用である。

## 【符号の説明】

40

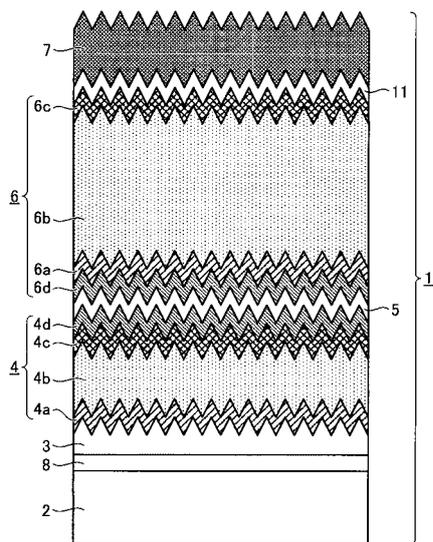
## 【0053】

- 1 光電変換装置
- 2 基板
- 3 透明電極
- 4 光電変換層
- 4a p型半導体層
- 4b i型半導体層
- 4c、4d n型半導体層
- 5 中間層
- 6 光電変換層

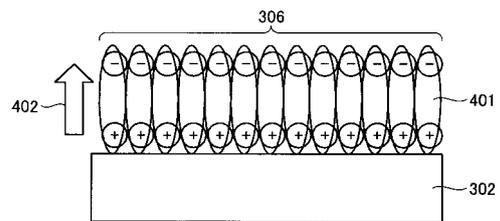
50

- 6 a、6 d p型半導体層
- 6 b i型半導体層
- 6 c n型半導体層
- 7 裏面電極
- 8 アンダーコート層
- 1 1 透明導電層
- 3 0 2 n型半導体層
- 3 0 3 p型半導体層
- 3 0 4 負電荷保持部
- 3 0 5 正電荷保持部
- 3 0 6 中間層
- 4 0 1 分子
- 4 0 2 電気双極子モーメント
- 1 3 0 2 n型半導体層
- 1 3 0 3 p型半導体層
- 1 3 0 7 中間層

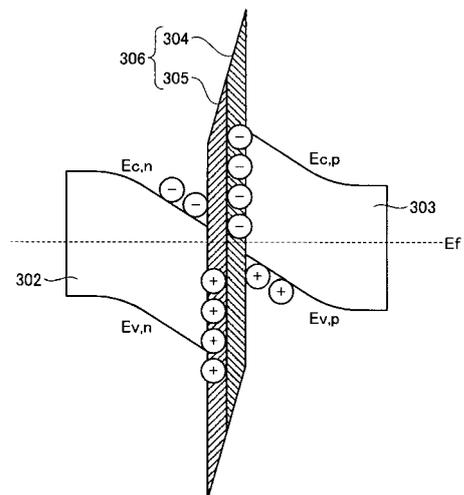
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】

