

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7389457号
(P7389457)

(45)発行日 令和5年11月30日(2023.11.30)

(24)登録日 令和5年11月21日(2023.11.21)

| | | | | |
|--------------------------|---------|-------|-------|--|
| (51)国際特許分類 | F I | | | |
| H 0 1 L 31/078(2012.01) | H 0 1 L | 31/06 | 6 0 0 | |
| H 0 1 L 31/0749(2012.01) | H 0 1 L | 31/06 | 4 6 0 | |
| H 0 1 L 31/0735(2012.01) | H 0 1 L | 31/06 | 4 3 0 | |

請求項の数 5 (全25頁)

| | | | |
|--|-----------------------------|----------|--|
| (21)出願番号 | 特願2019-166102(P2019-166102) | (73)特許権者 | 301021533 国立研究開発法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1 |
| (22)出願日 | 令和1年9月12日(2019.9.12) | (74)代理人 | 110002066 弁理士法人筒井国際特許事務所 |
| (65)公開番号 | 特開2021-44423(P2021-44423A) | (72)発明者 | 西永 慈郎 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 |
| (43)公開日 | 令和3年3月18日(2021.3.18) | (72)発明者 | 菅谷 武芳 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 |
| 審査請求日 | 令和4年6月28日(2022.6.28) | (72)発明者 | 永井 武彦 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 |
| (出願人による申告)平成31年度経済産業省、平成31年度革新的なエネルギー技術の国際共同研究開発事業(クリーンエネルギー技術開発)「研究テーマ(5)単結晶化・積層化による太陽電池の高効率化技術の開発」委託研究、産業技術力強化法第17条の適用を受ける特許出願 | | 審査官 | 吉岡 一也 |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 太陽電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1バンドギャップを持つ第1単結晶層を有する第1単結晶セルと、
前記第1バンドギャップよりも小さな第2バンドギャップを持つ第1多結晶層を有し、
かつ、第1トンネル接合層によって前記第1単結晶セルと接合する多結晶セルと、
を備え、
前記多結晶セルは、
前記第1多結晶層からなるベース層と、
第2多結晶層からなるエミッタ層と、
を含み、
前記ベース層と前記エミッタ層とによってpn接合が形成され、
前記ベース層を構成する材料の電子親和力と前記エミッタ層を構成する材料の電子親和力とは同等であり、
前記ベース層の材料は、 $Cu_cIn_{1-x}Ga_xS_ySe_{2-y}$ ($c \geq 1, 0 < x < 1, 0 < y < 2$) であり、
前記エミッタ層の材料は、 InP 、 $In_aGa_{1-a}P$ ($0.7 < a < 1.0$)、 $In_aGa_{1-a}As$ ($0.15 < a < 0.3$)、 $InAs_bP_{1-b}$ ($0 < b < 0.05$) のいずれかを含む、太陽電池。

【請求項2】

請求項1に記載の太陽電池において、

前記第 1 単結晶セルと前記多結晶セルと前記第 1 トンネル接合層は一体的に形成されている、太陽電池。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の太陽電池において、

前記太陽電池は、前記第 1 バンドギャップよりも大きな第 3 バンドギャップを持つ第 2 単結晶層を有し、かつ、第 2 トンネル接合層によって前記第 1 単結晶セルと接合する第 2 単結晶セルを含む、太陽電池。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の太陽電池において、

前記第 1 単結晶層と前記第 2 単結晶層の間の格子定数差は、0.5%以下であり、

前記第 1 単結晶層と前記第 1 多結晶層の間の格子定数差は、2%以上である、太陽電池。

10

【請求項 5】

請求項 1 に記載の太陽電池において、

前記第 1 多結晶層は、前記第 2 バンドギャップよりも大きなエネルギーを有する光を吸収する光吸収層である、太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、太陽電池に関し、例えば、バンドギャップの異なる複数の太陽電池セルを接合した多接合太陽電池に適用して有効な技術に関する。

20

【背景技術】

【0002】

非特許文献 1 には、化合物半導体材料を使用したモノリシック型の太陽電池の構造として、(1)格子整合型、(2)順積み格子不整合型、(3)逆積み格子不整合型があることが記載されている。そして、非特許文献 1 には、逆積み格子不整合型の太陽電池として、InGaP系のトップセルと、GaAs系のミドルセルと、InGaAs系ボトムセルとを使用する構造例が記載されている。

【0003】

非特許文献 2 には、逆積み格子不整合型の太陽電池の構造例として、ボトムセルに単結晶のCIS(CuInSe₂)からなる半導体材料を使用することが記載されている。

30

【0004】

非特許文献 3 には、GaInP系のトップセルとGaAs系のミドルセルとをモノリシックに連続形成した単結晶の太陽電池に対して、この太陽電池とは別に形成した多結晶のCIGS(CuIn_{1-x}Ga_xSe₂)を使用したボトムセルを導電性ナノ粒子で貼り合せたメカニカルスタック型の太陽電池が開示されている。

【0005】

特開2004-319934号公報(特許文献1)には、GaInP系のトップセルとGaAs系のミドルセルとをモノリシックに連続形成した単結晶の太陽電池に対して、この太陽電池とは別に形成したInGaAsP系のボトムセルを有する単結晶の太陽電池を透明導電性接着剤で貼り合せたメカニカルスタック型の太陽電池が開示されている。

40

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0006】

【文献】シャープ技報 第100号・2010年2月 28-31頁

【文献】A.W.Walker et. al., International Journal of Photoenergy, Vol.2014 Article ID 913170, 10pages

【文献】K.Makita et. al., 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition(EU PVSEC 2014),(2014) pp 1427-1429

【特許文献】

【0007】

50

【文献】特開2004-319934号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

太陽電池は、太陽光の光エネルギーを電気エネルギーに変換する太陽電池セルから構成されている。ここで、太陽光には、様々な光エネルギーを有する光が含まれており、太陽電池セルのバンドギャップ以上のエネルギーを有する光は、太陽電池セルに吸収されて電気エネルギーに変換することができる。一方、太陽光のうち、太陽電池セルのバンドギャップよりも小さいエネルギーを有する光は、太陽電池セルに吸収されない。

【0009】

したがって、太陽電池の光電変換効率を向上させるためには、太陽光に含まれる様々な光エネルギーを利用することが重要である。この点に関し、例えば、互いにバンドギャップの異なる複数の太陽電池セルを積層配置して、太陽電池の光電変換効率を高める技術がある。すなわち、バンドギャップの大きな第1太陽電池セルと、バンドギャップの小さな第2太陽電池セルとを接合して多接合太陽電池を構成する技術がある。この技術によれば、太陽光のうち光エネルギーの大きな光は、第1太陽電池セルで吸収される。一方、太陽光のうち光エネルギーの小さな光は、第1太陽電池セルを透過して、第2太陽電池セルで吸収される。この結果、多接合太陽電池によれば、太陽光に含まれる光エネルギーの大きな光とともに光エネルギーの小さな光も吸収して電気エネルギーに変換することができるため、光電変換効率を向上させることができる。

【0010】

ここで、例えば、バンドギャップの大きな第1太陽電池セルを構成する半導体材料と、バンドギャップの小さな第2太陽電池セルを構成する半導体材料とは異なり、格子不整合が生じたり、結晶構造が異なることが多い。

【0011】

この点に関し、多接合太陽電池では、例えば、導電性ナノ粒子や透明導電性接着剤によって、互いにバンドギャップの異なる複数の太陽電池セルを機械的に接合することが検討されている。この場合、互いにバンドギャップの異なる複数の太陽電池セルの間の格子不整合に関係なく、多接合太陽電池を実現できる。ただし、このようなメカニカルスタック型の多接合太陽電池では、接合部の機械的強度の維持しながら大量生産に適した接合工程の実現が必要とされるが、乗り越えるべきハードルが高いのが現状である。

【0012】

これに対し、互いにバンドギャップの異なる複数の太陽電池セルをモノリシックに形成する多接合太陽電池では、メカニカルスタック構造の多接合太陽電池に比べて、接合部の機械的強度を維持しながら大量生産を容易に実現できる可能性がある。ただし、モノリシック型の多接合太陽電池では、互いにバンドギャップの異なる複数の太陽電池セルの間の格子不整合の問題を克服する必要がある。この格子不整合の問題を克服する方法として、格子定数を徐々に変化させて格子不整合を吸収するバッファ層を複数の太陽電池セルの間に形成することが考えられる。ただし、このようなバッファ層を形成する技術では、バッファ層を形成する工程を新たに追加しなければならず、多接合太陽電池の製造工程の複雑化と製造コストの上昇を招くことになる。

【0013】

したがって、メカニカルスタック構造の多接合太陽電池に比べて、接合部の機械的強度を維持しながら大量生産を容易に実現できる観点から優位性のあるモノリシック型の多接合太陽電池において、バッファ層を省略しながらも、格子不整合に起因する多接合太陽電池の性能低下を抑制できることが望まれている。

【0014】

その他の課題と新規な特徴は、本明細書の記述および添付図面から明らかになるであろう。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【0015】

一実施の形態における太陽電池は、第1バンドギャップを持つ単結晶層を含む第1光吸収層を有する第1単結晶セルと、第1バンドギャップよりも小さな第2バンドギャップを持つ多結晶層を含む第2光吸収層を有する多結晶セルと、第1単結晶セルと多結晶セルとを接合する第1トンネル接合層とを備える。

【発明の効果】

【0016】

一実施の形態によれば、多接合太陽電池の性能を確保しながら、多接合太陽電池の製造コストを削減することができる。

【図面の簡単な説明】

10

【0017】

【図1】実施の形態における基本思想を説明する図であって、III-V族化合物半導体材料を使用した多接合太陽電池の積層構造例を示す概念図である。

【図2】ボトムセルの代表的な構成例を示す図である。

【図3】(a)は、「CIGS」単体のバンド構造と「GaAs」単体のバンド構造を示す図であり、(b)は、「n型GaAs」と「p型CIGS」とを接触させてpn接合を形成した場合のバンド構造を示す図である。

【図4】(a)は、「CIGS」単体のバンド構造と「InP」単体のバンド構造を示す図であり、(b)は、「n型InP」と「p型CIGS」とを接触させてpn接合を形成した場合のバンド構造を示す図である。

20

【図5】太陽電池特性を検証するために作製した試料のデバイス構造を示す図である。

【図6】(a)は、太陽電池セルの電流電圧特性を示すグラフであり、(b)は、太陽電池パラメータを示す表である。

【図7】「試料A」である太陽電池セルにおいて、太陽電池に入射される光の波長と外部量子効率との関係を示すグラフである。

【図8】多接合太陽電池の具体的な構成例を示す模式図である。

【図9】実施の形態における多接合太陽電池の製造工程を示すフローチャートである。

【図10】実施の形態における多接合太陽電池の製造工程を示す断面図である。

【図11】図10に続く多接合太陽電池の製造工程を示す断面図である。

【図12】図11に続く多接合太陽電池の製造工程を示す断面図である。

30

【図13】図12に続く多接合太陽電池の製造工程を示す断面図である。

【図14】エミッタ層の候補材料において、格子定数と電子親和力との関係を示すグラフである。

【図15】「InGaAsP」の組成を変化させた場合の格子定数とバンドギャップとの関係を示すグラフである。

【図16】「In_aGa_{1-a}P」と「In_aGa_{1-a}As」と「InAs_bP_{1-b}」と「In_aGa_{1-a}As_bP_{1-b}」の望ましい組成を示す表である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

実施の形態を説明するための全図において、同一の部材には原則として同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。なお、図面をわかりやすくするために平面図であってもハッチングを付す場合がある。

40

【0019】

<用語の定義>

本明細書において、「太陽電池セル」とは、少なくとも、窓層と、窓層と接触するエミッタ層と、エミッタ層との間でpn接合を形成するベース層と、ベース層と接触する裏面電界層とを含むセルを言うものとする。この「太陽電池セル」には、例えば、「トップセル」と「ミドルセル」と「ボトムセル」との積層構造からなる多接合太陽電池において、「トップセル」と「ミドルセル」と「ボトムセル」のそれぞれが含まれる。

【0020】

50

ここで、窓層とエミッタ層とは同じ導電型の半導体材料から構成されている。同様に、ベース層と裏面電界層とは同じ導電型の半導体材料から構成されている。

【0021】

そして、窓層のバンドギャップは、エミッタ層のバンドギャップよりも大きい。同様に、裏面電界層のバンドギャップは、ベース層のバンドギャップよりも大きい。

【0022】

本明細書において、「光吸収層」とは、所定の波長域の光を吸収する層として定義され、「太陽電池セル」の構成要素のうちの少なくともベース層を含む。ただし、「光吸収層」は、ベース層だけでなく、ベース層とエミッタ層の両方を含む場合もある。ただし、本明細書でいう「光吸収層」には、エミッタ層やベース層よりもバンドギャップの大きな窓層と裏面電界層は含まれない。

10

【0023】

本明細書において、「単結晶セル」とは、「光吸収層」が単結晶層から構成されている「太陽電池セル」を言うものとする。一方、「多結晶セル」とは、少なくとも「光吸収層」の一部が多結晶層から構成されている「太陽電池セル」を言うものとする。例えば、少なくともベース層が多結晶層から構成されている「太陽電池セル」や、ベース層とエミッタ層の両方が多結晶層から構成されている「太陽電池セル」や、ベース層が多結晶層から構成され、かつ、エミッタ層がアモルファス層から構成されている「太陽電池セル」も、本明細書でいう「多結晶セル」に該当する。また、「多結晶セル」には、例えば、エミッタ層の上に形成される窓層が単結晶層であるなどのようにベース層以外の付加的な構造に単結晶層を有するセルも含まれる。

20

【0024】

本明細書において、「トンネル接合層」とは、縮退したn型半導体層と縮退したp型半導体層とを接触させることにより形成されるpn接合層をいうものとする。ここで、「縮退したn型半導体層」とは、高濃度にドナーが添加された半導体層であり、フェルミ準位が伝導帯の内部に入り込んでいる半導体層をいう。一方、「縮退したp型半導体層」とは、高濃度にアクセプタが添加された半導体層であり、フェルミ準位が価電子帯の内部に入り込んでいる半導体層をいう。

【0025】

<実施の形態における基本思想>

30

図1は、本実施の形態における基本思想を説明する図であって、III-V族化合物半導体材料を使用した多接合太陽電池の積層構造例を示す概念図である。

【0026】

図1に示す本実施の形態における多接合太陽電池は、モノリシックに形成されたトップセルとミドルセルとボトムセルとを有し、トップセルとミドルセルは、第1トンネル接合層で接続される一方、ミドルセルとボトムセルは、第2トンネル接合層で接続されている。

【0027】

ここで、トップセルは、例えば、InGaP系の単結晶セルから構成されており、トップセルのバンドギャップ(Eg)は、1.9eV程度である。また、ミドルセルは、例えば、GaAs系の単結晶セルから構成されており、ミドルセルのバンドギャップは、1.42eV程度である。さらに、ボトムセルは、例えば、単結晶セルではなく、多結晶セルから構成されており、ボトムセルのバンドギャップは、1.0eV~1.1eV程度である。このように構成されているモノリシック型の多接合太陽電池において、本実施の形態における基本思想は、図1に示すように、トップセルとミドルセルとを単結晶セルから構成する一方、ボトムセルを多結晶セルから構成する思想である。

40

【0028】

例えば、モノリシック型の多接合太陽電池を実現する観点からは、トップセルとミドルセルとボトムセルのすべてを単結晶セルから形成することが望ましい。ところが、III-V族化合物半導体材料を使用してトップセルとミドルセルとボトムセルのすべてを単結晶セルから構成すると、例えば、トップセルとミドルセルとの格子整合を実現することが

50

できる一方、ミドルセルとボトムセルとの格子整合を実現することが困難となる。つまり、III-V族化合物半導体材料でバンドギャップが1.0 eV ~ 1.1 eV程度の単結晶セルを実現することは、例えば、「InGaAs」を使用することで実現できる。ところが、「InGaAs」は、ミドルセルを構成する「GaAs」と格子定数が相違して、「InGaAs」と「GaAs」は格子不整合系を構成することになる。したがって、トップセルとミドルセルとはモノリシックに連続形成することができるが、ミドルセルとボトムセルとはモノリシックに連続形成することが困難となる。

【0029】

そこで、本実施の形態の基本思想は、ボトムセルを多結晶セルから構成しようとするものである。この場合、たとえ、ボトムセルの格子定数がミドルセルの格子定数と大幅に相違しても、ボトムセルは、粒界を有する多結晶セルとして形成される。すなわち、本実施の形態における基本思想によれば、ボトムセルを単結晶セルとして形成するわけではないことから、ボトムセルとミドルセルとの格子不整合は顕在化せず、多結晶セルであるボトムセルと単結晶セルであるミドルセルとをモノリシックに連続形成することができる。

10

【0030】

このように、単結晶セルと単結晶セルとをモノリシックに積層形成する際には、単結晶セル間の格子整合が重要となる一方、多結晶セルと単結晶セルとをモノリシックに積層形成する際には、多結晶セルと単結晶セルとの間の格子不整合が問題点とならない点に着目した思想が本実施の形態における基本思想である。そして、本実施の形態における基本思想を採用すると、格子不整合が問題点として顕在化しないことから、トップセルとミドルセルとボトムセルとをモノリシックに連続形成することができる。

20

【0031】

特に、本実施の形態における基本思想によれば、ミドルセルとボトムセルとの間の不整合を緩和するためのバッファ層を使用しなくても、トップセルとミドルセルとボトムセルとをモノリシックに連続形成することができる。このため、本実施の形態における基本思想は、製造工程を複雑化せずにモノリシック型の多接合太陽電池を実現できる点で有用な技術的思想である。このように、本実施の形態における基本思想を採用することにより、多接合太陽電池の製造工程の複雑化と製造コストの上昇を抑制できる。

【0032】

ただし、本実施の形態における基本思想を具現化するためには、ボトムセルを多結晶セルから構成しても、ボトムセルが太陽電池セルとして十分に機能することが重要である。この点に関し、本発明者は、上述した本実施の形態における基本思想を具現化するための検討を行なっている。以下では、まず、本実施の形態における基本思想を具現化するために本発明者が検討した検討事項について説明する。

30

【0033】

<本発明者が検討した検討事項>

一般的に太陽電池セルを単結晶セルから構成する場合には、高性能の太陽電池を実現できる。一方、太陽電池セルを多結晶セルから構成すると、太陽電池の性能が著しく低下することが知られている。したがって、ボトムセルを多結晶セルから構成する場合、ボトムセルの太陽電池セルとしての性能を確保することが困難であるように思われる。

40

【0034】

この点に関し、本発明者は、「CIGS」と呼ばれる半導体材料に着目している。この「CIGS」の化学式は、 $Cu_c In_{1-x} Ga_x S_y Se_{2-y}$ である。ここで、 $c = 1$ であり、 $0 < x < 1$ であり、 $0 < y < 2$ である。

【0035】

この「CIGS」を使用した太陽電池セルにおいては、単結晶の「CIGS」から太陽電池セルを構成する場合だけでなく、多結晶の「CIGS」から太陽電池セルを構成する場合においても、充分実用性に耐え得る性能を確保できることが知られている。したがって、本実施の形態における基本思想を実現するにあたって、ボトムセルを構成する多結晶セルとして、多結晶の「CIGS」を使用することができる。

50

【 0 0 3 6 】

ただし、本発明者は、多接合太陽電池のボトムセルとして、多結晶の「CIGS」を使用する場合、留意すべき検討事項が存在することを見出したので、以下に、この点について説明する。例えば、多結晶の「CIGS」を光吸収層（ベース層）として使用する太陽電池において、光吸収層と接触するエミッタ層には、「CdS（硫化カドミウム）」が使用されることが多い。しかしながら、このエミッタ層に使用される「CdS」に含まれる「Cd（カドミウム）」がモノリシック型の多接合太陽電池の性能に悪影響を及ぼすことを本発明者は見出した。具体的に、本実施の形態における多接合太陽電池のトップセルやミドルセルには、III-V族半導体材料が使用されているが、このIII-V族半導体材料中に「Cd」が拡散すると、III-V族半導体材料において「Cd」がアクセプタ

として機能する結果、トップセルおよびミドルセルの太陽電池セルとしての性能を低下させることになる。さらに、モノリシック型の多接合太陽電池を形成する際には、熱処理が加えられることから、ボトムセルの光吸収層を構成する多結晶の「CIGS」の内部にも、エミッタ層から「Cd」が拡散する。そして、多結晶の「CIGS」の内部に拡散した「Cd」は、ドナーとして機能する。ここで、光吸収層は、p型半導体層から構成されることから、p型半導体層である光吸収層にドナーとして機能する「Cd」が拡散するとp型半導体層の機能が抑制される。つまり、光吸収層に「Cd」が拡散すると、ボトムセルにおいても太陽電池の性能を低下させることになる。したがって、モノリシック型の多接合太陽電池におけるボトムセルのエミッタ層として、「CdS」を使用することは回避すべきであり、「CdS」に替わる新規な材料を検討する必要がある。

10

20

【 0 0 3 7 】

<ボトムセルの構成>

図2は、ボトムセルの代表的な構成例を示す図である。

【 0 0 3 8 】

図2において、ボトムセルは、裏面電界層と、裏面電界層上に形成されたベース層と、ベース層上に形成されたエミッタ層と、エミッタ層上に形成された窓層とを有する。

【 0 0 3 9 】

ここで、裏面電界層とベース層はp型半導体層から構成されている一方、エミッタ層と窓層は、n型半導体層から構成されている。これにより、ボトムセルにおいては、ベース層とエミッタ層との境界にpn接合が形成されることになる。そして、窓層は、エミッタ層よりもバンドギャップの大きな材料から構成され、かつ、裏面電界層は、ベース層よりもバンドギャップの大きな材料から構成されている。このようにして、本実施の形態におけるボトムセルが構成されている。

30

【 0 0 4 0 】

次に、ボトムセルを構成する材料について説明する。

【 0 0 4 1 】

本実施の形態において、p型半導体層から構成されるベース層および裏面電界層のそれぞれは、多結晶の「p型CIGS」から構成されている。このとき、ベース層を構成する「p型CIGS」に含まれる「Ga」の含有率は、裏面電界層を構成する「p型CIGS」に含まれる「Ga」の含有率よりも低くなっている。言い換えれば、ベース層を構成する「p型CIGS」に含まれる「In」の含有率は、裏面電界層を構成する「p型CIGS」に含まれる「In」の含有率よりも高くなっている。これにより、裏面電界層のバンドギャップをベース層のバンドギャップよりも大きくすることができる。なぜなら、「CIGS」においては、「Ga」の含有率が高くなればなるほどバンドギャップが大きくなるからである。言い換えれば、「CIGS」においては、「In」の含有率が高くなればなるほどバンドギャップが小さくなるからである。そして、ベース層に「p型CIGS」を使用する場合、ベース層とエミッタ層との間でpn接合を形成するために、n型半導体層から構成されるエミッタ層としては、「CdS」が一般的に使用されるが、上述した理由から、多接合太陽電池のボトムセルのエミッタ層として「CdS」を使用することは回避すべきであり、「CdS」に替わる新規な材料を使用する必要がある。

40

50

【0042】

<ボトムセルのエミッタ層に使用する材料の検討>

まず、ボトムセルのエミッタ層に使用する材料を選定する際の設計指針として、ミドルセルと格子整合する材料を選択することが考えられる。なぜなら、この設計指針によれば、ミドルセルとボトムセルのエミッタ層との間の格子不整合を抑制できるからである。

【0043】

この点に関し、この設計指針に沿う材料としては、「GaAs」を挙げることができる。しかしながら、本発明者の検討によると、ボトムセルのエミッタ層として「n型GaAs」を使用すると、ボトムセルの太陽電池特性が低下することが明らかになった。

【0044】

以下では、この点について説明する。

【0045】

図3(a)は、「CIGS」単体のバンド構造と「GaAs」単体のバンド構造を示す図である。図3(a)において、「Ec」は伝導帯の下端を示す一方、「Ev」は価電子帯の上端を示している。このとき、「Ec」と「Ev」とのエネルギー差がバンドギャップに該当する。一方、真空準位と「Ev」との間のエネルギー差が電子親和力に該当する。

【0046】

まず、図3(a)において、バンドギャップに着目すると、「CIGS」のバンドギャップは、 $1.0\text{ eV} \sim 1.1\text{ eV}$ である。一方、「GaAs」のバンドギャップは、 1.4 eV である。したがって、「GaAs」のバンドギャップは、「CIGS」のバンドギャップよりも大きいことがわかる。続いて、電子親和力に着目すると、「CIGS」の電子親和力は、 4.3 eV であるのに対し、「GaAs」の電子親和力は、 4.1 eV であり、「GaAs」の電子親和力は、「CIGS」の電子親和力よりも小さくなっている。

【0047】

ここで、ボトムセルの太陽電池特性を良好にするためには、ボトムセルのエミッタ層を構成する材料の電子親和力と、ボトムセルのベース層を構成する材料の電子親和力がほぼ等しいことが望ましい。なぜなら、例えば、ベース層の電子親和力に比べて、エミッタ層の電子親和力が小さいと、p型半導体層であるベース層からn型半導体層であるエミッタ層に電子が流れにくくなる結果、太陽電池の特性の1つである短絡電流が減少するからである。一方、ベース層の電子親和力に比べて、エミッタ層の電子親和力が大きいと、伝導帯(Ec)が不連続な接合となり、太陽電池の特性の1つである開放電圧が小さくなるからである。したがって、太陽電池特性を向上するためには、電子親和力がほぼ等しくなるように、エミッタ層を構成する材料を選択することが望ましいことになる。

【0048】

この点に関し、図3(a)に示すように、ボトムセルのエミッタ層として「GaAs」を採用すると、この「GaAs」の電子親和力は、ボトムセルのベース層を構成する「CIGS」の電子親和力よりも小さいことから、良好な太陽電池特性を得られない可能性がある。特に、「GaAs」の電子親和力が「CIGS」の電子親和力よりも小さいことに起因して、「n型GaAs」をボトムセルのエミッタ層とするとともに、「p型CIGS」をボトムセルのベース層としてpn接合を形成すると、バンド構造にバリアが形成される結果、良好な太陽電池特性が得られないことが定性的に理解できる。

【0049】

以下に、この点について説明する。

【0050】

図3(b)は、「n型GaAs」と「p型CIGS」とを接触させてpn接合を形成した場合のバンド構造を示す図である。図3(b)に示すように、「GaAs」の電子親和力が「CIGS」の電子親和力よりも小さいことに起因して、pn接合の境界領域にバリアが形成されることがわかる。これにより、バリアによって「p型CIGS」の伝導帯から「n型GaAs」の伝導帯への電子の流れが阻害される。すなわち、光吸収によって「p型CIGS」からなるベース層の伝導帯に励起された電子は、「p型CIGS」からな

10

20

30

40

50

るベース層と「n型GaAs」からなるエミッタ層との界面に存在する再結合中心にトラップされやすくなり、太陽電池としての光電流が減少する。つまり、「GaAs」と「CIGS」の格子定数差は、後述する「InP」と「CIGS」の格子定数差よりも小さいため、転位の発生が少なく良好なエピタキシャル成長を実現することができる一方、「GaAs」の電子親和力と「CIGS」の電子親和力の相違に起因するバリアによって、良好な太陽電池特性を得ることができない可能性がある。このように、ボトムセルのエミッタ層として「n型GaAs」を採用しても、良好な太陽電池特性が得られない可能性があることを定性的に理解できる。つまり、良好な太陽電池特性を得る観点からは、ボトムセルのエミッタ層を構成する材料を選定する設計指針として、ミドルセルと格子整合するとともに、ボトムセルのベース層を構成する「p型CIGS」との格子定数とほぼ一致する材料を選択する基準は不十分であることがわかる。具体的には、良好な太陽電池特性を得るために、ボトムセルのエミッタ層を構成する材料を選定する設計指針として、ボトムセルのベース層を構成する「CIGS」の電子親和力とほぼ等しい電子親和力を有する材料をボトムセルのエミッタ層として採用するという設計指針が望ましいことがわかる。

10

【0051】

そこで、本発明者は、この設計指針に基づいて、ボトムセルのエミッタ層を構成する材料として、「InP」を新規に見出した。

【0052】

以下では、ボトムセルのエミッタ層を構成する材料として「InP」を採用することにより、良好な太陽電池特性が得られることを定性的に説明する。

20

【0053】

図4(a)は、「CIGS」単体のバンド構造と「InP」単体のバンド構造を示す図である。図4(a)において、電子親和力に着目すると、「CIGS」の電子親和力は、 4.3 eV であるのに対し、「InP」の電子親和力も、 4.3 eV であり、「InP」の電子親和力は、「CIGS」の電子親和力と同等であることがわかる。

【0054】

図4(b)は、「n型InP」と「p型CIGS」とを接触させてpn接合を形成した場合のバンド構造を示す図である。図4(b)に示すように、「InP」の電子親和力が「CIGS」の電子親和力と同等であることから、pn接合の境界領域にバリアが形成されないことがわかる。これにより、バリアに起因する電子の散乱や再結合が起こりにくくなる結果、光吸収によって「p型CIGS」からなるベース層の伝導帯に励起された電子は、「n型InP」からなるエミッタ層に高効率で拡散する。このことは、太陽電池としての光電流が多くなることを意味する。このことから、ボトムセルのエミッタ層を構成する材料として「n型InP」を採用すると、良好な太陽電池特性を得ることができることを定性的に理解できる。そして、「n型InP」を多結晶から構成することにより、ボトムセルのエミッタ層として「n型InP」を採用する場合でも、ミドルセルとボトムセルとの格子不整合は問題点として顕在化しない。このように本実施の形態では、ボトムセルのベース層とエミッタ層の両方を多結晶から構成している。これにより、本実施の形態では、ボトムセルを太陽電池セルとして機能させながら、多接合太陽電池をモノリシックに連続形成することができる。

30

40

【0055】

< 検証結果 >

上述したように、本実施の形態では、ボトムセルのベース層を構成する「CIGS」の電子親和力とほぼ等しい電子親和力を有する材料をボトムセルのエミッタ層として採用するという設計指針に基づき、ボトムセルのエミッタ層を「n型InP」から構成している。以下では、ベース層に「p型CIGS」を使用し、かつ、エミッタ層に「n型InP」を使用した太陽電池セルについての検証結果を説明する。なお、比較対象として、ベース層に「p型CIGS」を使用し、かつ、エミッタ層に「n型GaAs」を使用した太陽電池セルについての検証結果も説明する。

【0056】

50

図5は、太陽電池特性を検証するために作製した試料のデバイス構造を示す図である。

【0057】

図5において、試料10は、例えば、金-インジウム(Au-In)からなる電極11が形成された基板12と、基板12上に形成されたベース層13と、ベース層13上に形成された電界層14と、電界層14上に形成された透明導電層15と、透明導電層15上に形成されたグリッド電極16から構成されている。

【0058】

ここで、ベース層13および電界層14は、多結晶の「CIGS」から構成されている。また、透明導電層15は、「ZnO(酸化亜鉛)」から構成されている。さらに、グリッド電極16は、「Al(アルミニウム)」から構成されている。

10

【0059】

一方、基板12は、n型InP基板あるいはn型GaAs基板から構成されている。特に、基板12をn型InP基板から構成する試料10を「試料A」と呼び、基板12をn型GaAs基板から構成する試料10を「試料B」と呼ぶことにする。

【0060】

「試料A」は、ベース層に「p型CIGS」を使用し、かつ、エミッタ層に「n型InP」を使用した太陽電池セルに対応する。一方、「試料B」は、ベース層に「p型CIGS」を使用し、かつ、エミッタ層に「n型GaAs」を使用した太陽電池セルに対応する。

【0061】

「試料A」は、以下のようにして作製される。すなわち、n型InP基板からなる基板12を有機溶剤とアルカリ洗浄液によって洗浄した後、分子線エピタキシー装置(MBE(Molecular Beam Epitaxy)装置)に導入する。そして、高真空中において300の脱ガス処理を行なった後、原子状水素雰囲気下において、基板12を480に加熱して酸化膜を除去する。次に、基板12の温度を500にして、厚さ1.0μmの「CIGS」からなるベース層13を同時蒸着によって基板12上に成膜する。このとき、「In」と「Ga」のモル比(In:Ga=1-x:x)をx=0.1にするとともに、「Cu」と「III族元素」のモル比(Cu:III族元素=c:1)をc=0.9とし、「NaF」を添加することにより、「CIGS」のホール濃度を $10^{16}/\text{cm}^3$ 程度とする。続いて、厚さ0.5μmの「CIGS」からなる電界層14をベース層13上に成膜する。このとき、「In」と「Ga」のモル比を1-x:xとしてx=0.4にするとともに、「Cu」と「III族元素」のモル比をc=0.9とする。その後、電界層14上に透明導電層15を形成する。透明導電層15は、例えば、スパッタリング法を使用することにより、アルミニウム(Al)を添加した厚さが0.3μmの「ZnO」から形成することができる。そして、透明導電層15上にグリッド電極16を形成する。このグリッド電極16は、例えば、アルミニウム(Al)から構成されており、例えば、蒸着法を使用することにより形成することができる。

20

30

【0062】

以上のようにして、「試料A」である太陽電池セルを作製することができる。

【0063】

なお、「試料B」も「試料A」とほぼ同様にして作製することができる。「試料B」の作製方法において、「試料A」の作製方法と相違する点は、基板12としてn型GaAs基板を使用する点と、原子状水素雰囲気下において、n型GaAs基板からなる基板12を560に加熱して酸化膜を除去する点である。「試料B」の作製方法におけるその他の工程は、「試料A」の作製方法におけるその他の工程と同様である。

40

【0064】

以上のようにして、「試料B」である太陽電池セルを作製することができる。

【0065】

図6(a)は、太陽電池セルの電流電圧特性を示すグラフである。

【0066】

図6(a)に示す太陽電池セルの電流電圧特性において、実線は「試料A」の電流電圧

50

特性を示している一方、破線は「試料 B」の電流電圧特性を示している。

【0067】

また、図6(b)においては、「試料 A」と「試料 B」のそれぞれについて太陽電池パラメータが示されている。具体的に、太陽電池パラメータは、変換効率と開放電圧と短絡電流と曲線因子である。

【0068】

図6(a)において、「試料 A」の電流電圧特性は、太陽電池セルとしての電流電圧特性が実現されていることがわかる。特に、図6(b)に示すように、「試料 A」では、変換効率が「2.2%」、開放電圧(V_{oc})が「0.32V」、短絡電流密度(J_{sc})が「12.0 mA/cm²」、曲線因子が「0.56」であり、太陽電池セルとして機能していることがわかる。

10

【0069】

一方、図6(a)において、「試料 B」の電流電圧特性は、太陽電池セルとしての電流電圧特性を実現していないがわかる。特に、図6(b)に示すように、「試料 B」では、変換効率が「0.0%」、開放電圧(V_{oc})が「0.0V」、短絡電流密度(J_{sc})が「0.0 mA/cm²」、曲線因子が「-」(測定不能)であり、太陽電池セルとして機能していないことがわかる。

【0070】

これらの結果は、図3および図4に示すバンド構造による説明と整合する。すなわち、図6(a)および図6(b)に示す検証結果から、ベース層を構成する「CIGS」の電子親和力とほぼ等しい電子親和力を有する材料をエミッタ層として採用するという設計指針に基づいてエミッタ層の材料を選定することにより、良好な太陽電池特性を有する太陽電池セルを実現することができることが裏付けられている。

20

【0071】

さらに、図7は、「試料 A」である太陽電池セルにおいて、太陽電池に入射される光の波長と外部量子効率との関係を示すグラフである。図7に示すように、「試料 A」では、光吸収が850nmよりも長い長波長域で生じていることがわかる。この結果は、「試料 A」のベース層である「CIGS」が光吸収層として機能していることを示しており、「試料 A」が多接合太陽電池のボトムセルとして十分に機能することが裏付けられている。

【0072】

30

<設計指針の小括>

以上のことから、本実施の形態における基本思想は、トンネル接合層を介した単結晶セルと多結晶セルとの積層構造で多接合太陽電池を形成することにより、バッファ層を使用することなくモノリシックな多接合太陽電池を実現できる点にある。そして、このような構造を有する多接合太陽電池を実現するにあたっては、多結晶セルを良好な太陽電池特性を有する太陽電池セルとすることが重要である。このとき、多結晶セルは、互いに接触してpn接合を形成するベース層とエミッタ層とを有するが、多結晶セルに良好な太陽電池特性を持たせるためには、ベース層を構成する半導体材料の電気親和力とエミッタ層を構成する半導体材料の電気親和力が同等になるように、ベース層の半導体材料とエミッタ層の半導体材料とを選定することが重要である。例えば、多接合太陽電池のボトムセルとして多結晶セルを採用することを考えると、長波長域の光を吸収できるようにバンドギャップを調整可能な点と多結晶でも十分な太陽電池特性が得られる点などから、ボトムセルのベース層として多結晶の「p型CIGS」を採用することが有用である。そして、ボトムセルのベース層として多結晶の「p型CIGS」を採用する場合、ボトムセルのベース層を構成する「p型CIGS」の電子親和力とほぼ等しい電子親和力を有する材料をボトムセルのエミッタ層として採用するという設計指針に基づいてエミッタ層の材料を選定することになる。この点に関し、本発明者は、上述した設計指針に基づき、ボトムセルのエミッタ層として多結晶の「n型InP」を新規に採用するに至っている。そして、ベース層に多結晶の「p型CIGS」を採用し、かつ、エミッタ層に多結晶の「n型InP」を採用した太陽電池セル(「試料 A」)によれば、良好な太陽電池特性が得られることが上

40

50

述した検証結果から裏付けられている。

【0073】

このことから、本実施の形態における基本思想は、トンネル接合層を介した単結晶セルと多結晶セルとの積層構造を採用し、かつ、多結晶セルの構成材料を電子親和力の一致に着目して決定することにより、多結晶セルに良好な太陽電池特性を持たせながら、モノリシックな多接合太陽電池を実現することができる点で優れた技術的思想であることがわかる。そして、多結晶セルに良好な太陽電池特性を持たせながら、モノリシックな多接合太陽電池を実現することができるということは、多接合太陽電池の性能を確保しながら、多接合太陽電池の製造コストを削減することができることを意味する。このことから、本実施の形態における基本思想は、太陽電池の性能の向上と太陽電池の製造コストの削減とを

10

【0074】

<多接合太陽電池の具体的な構成>

次に、本実施の形態における基本思想を具現化した多接合太陽電池について説明する。

【0075】

図8は、多接合太陽電池の具体的な構成例を示す模式図である。

【0076】

図8において、多接合太陽電池1000は、支持基板100と、支持基板100上に形成された裏面電極101と、裏面電極101上に形成されたボトムセル200と、ボトムセル200上に形成されたトンネル接合層300と、トンネル接合層300上に形成されたミドルセル400とを有する。さらに、多接合太陽電池1000は、ミドルセル400上に形成されたトンネル接合層500と、トンネル接合層500上に形成されたトップセル600と、トップセル600上に形成されたn型GaAs層(コンタクト層118)と、コンタクト層118上に形成された表面電極119とを有する。

20

【0077】

トップセル600は、単結晶セルから構成されている。具体的に、トップセル600は、裏面電界層114と、裏面電界層114上に形成されたベース層115と、ベース層115上に形成されたエミッタ層116と、エミッタ層116上に形成された窓層117から構成されている。例えば、裏面電界層114は、「p型AlInP」から構成され、ベース層115は、「p型InGaP」から構成されている。特に、トップセル600においては、ベース層115を構成する「p型InGaP」のバンドギャップが1.9eV程度となっている。また、例えば、エミッタ層116は、「n型InGaP」から構成され、窓層117は、「n型AlInP」から構成されている。このように構成されているトップセル600の各層は、例えば、MOVPE法(metal-organic vapor phase epitaxy)やMBE法(Molecular Beam Epitaxy)やHVPE法(Hydride Vapor Phase Epitaxy)を使用することにより形成することができる。なお、トップセル600の「光吸収層」は、ベース層115とエミッタ層116とを含む。

30

【0078】

ミドルセル400は、単結晶セルから構成されている。具体的に、ミドルセル400は、裏面電界層108と、裏面電界層108上に形成されたベース層109と、ベース層109上に形成されたエミッタ層110と、エミッタ層110上に形成された窓層111から構成されている。例えば、裏面電界層108は、「p型InGaP」から構成され、ベース層109は、「p型GaAs」から構成されている。特に、ミドルセル400においては、ベース層109を構成する「p型GaAs」のバンドギャップが1.42eV程度となっている。また、例えば、エミッタ層110は、「n型GaAs」から構成され、窓層111は、「n型AlInP」から構成されている。このように構成されているミドルセル400の各層は、例えば、MOVPE法やMBE法やHVPE法を使用することにより形成することができる。なお、ミドルセル400の「光吸収層」は、ベース層109とエミッタ層110とを含む。

40

【0079】

50

次に、トップセル600とミドルセル400とは、トンネル接合層500によって接合されている。具体的に、トップセル600とミドルセル400とは、トンネル接合層500によって電氣的に直列接続されている。このトンネル接合層500は、縮退したn型半導体層と縮退したp型半導体層との積層構造から構成されている。具体的には、図8に示すように、トンネル接合層500は、高濃度のキャリア濃度を有する「n型InGaP層112」と高濃度のキャリア濃度を有する「p型AlGaAs層113」とのpn接合から構成される。このトンネル接合層500を構成する各層も、例えば、MOVPE法やMBE法やHVPE法を使用することにより形成することができる。

【0080】

続いて、ボトムセル200は、多結晶セルから構成されている。具体的に、ボトムセル200は、裏面電界層102と、裏面電界層102上に形成されたベース層103と、ベース層103上に形成されたエミッタ層104と、エミッタ層104上に形成された窓層105から構成されている。例えば、裏面電界層102は、「p型CIGS」から構成され、ベース層103も、「p型CIGS」から構成されている。特に、ボトムセル200においては、ベース層103を構成する「p型CIGS」のバンドギャップが1.0eV~1.1eV程度となっている。また、例えば、エミッタ層104は、「n型InP」から構成され、窓層105は、「n型InGaP」から構成されている。このとき、ボトムセル200の「光吸収層」は、ベース層103とエミッタ層104とを含む。

【0081】

そして、ミドルセル400とボトムセル200とは、トンネル接合層300によって接合されている。具体的に、ミドルセル400とボトムセル200とは、トンネル接合層300によって電氣的に直列接続されている。このトンネル接合層300は、縮退したn型半導体層と縮退したp型半導体層との積層構造から構成されている。具体的には、図8に示すように、トンネル接合層300は、高濃度のキャリア濃度を有する「n型GaAs層106」と高濃度のキャリア濃度を有する「p型GaAs層107」とのpn接合から構成される。このトンネル接合層300を構成する各層も、例えば、MOVPE法やMBE法やHVPE法を使用することにより形成することができる。

【0082】

ボトムセル200において、窓層105は、トンネル接合層300の「n型GaAs」と格子整合していることから単結晶層から構成されている。一方、この窓層105と接触するエミッタ層104は、「n型InP」から構成されており、窓層105を構成する「n型GaAs」と格子不整合となる。このことから、「n型InP」から構成されるエミッタ層104は、多結晶となる。「n型InP」からなるエミッタ層104は、「p型CIGS」から構成されるベース層103とpn接合を形成する。このとき、エミッタ層104を構成する「n型InP」の電子親和力とベース層を構成する「p型CIGS」の電子親和力が一致することから、高効率な太陽電池を実現することができる。エミッタ層104も、例えば、MOVPE法やMBE法やHVPE法を使用することにより形成できる。

【0083】

ボトムセル200において、ベース層103は、p型の化合物半導体材料から構成されており、例えば、厚さが0.5μm~5.0μmである。このベース層103は、I族元素、III族元素およびVI族元素からなるカルコパイライト構造を有する。ここで、例えば、I族元素が銅(Cu)であり、III族元素がインジウム(In)および/またはガリウム(Ga)であり、VI族元素が硫黄(S)および/またはセレン(Se)である。

【0084】

このようにボトムセル200のベース層103は、「CIGS」から構成されている。「CIGS」は、その組成として、インジウム(In)とガリウム(Ga)とのモル比を1-x:xとすると、0<x<1であり、ベース層103のバンドギャップを1.0eV~1.1eV程度にするためには、xは、0以上0.2以下であることが望ましい。

【0085】

10

20

30

40

50

ベース層を構成する多結晶の「CIGS」は、「Cu」とIII族元素（「In」および「Ga」）のモル比を $c:1$ とすると、 c が1以下では、「Cu欠乏」となる一方、 c が1よりも大きくなると「Cu過剰」となる。ここで、多結晶の「CIGS」において、ホール密度を増大させるとともに、トップセル600およびミドルセル400への「Cuイオン」の熱拡散を抑制する観点から、 c は1以下であることが望ましい。

【0086】

次に、ボトムセル200の裏面電界層102は、p型の化合物半導体材料から構成されており、例えば、厚さが $0.5\mu\text{m} \sim 2.0\mu\text{m}$ である。この裏面電界層102は、多結晶の「CIGS」から構成されており、「Cu」および「Se」と、III族元素として、「In」および/または「Ga」を含むことが望ましい。裏面電界層102を構成する多結晶の「CIGS」は、その組成として、インジウム（In）とガリウム（Ga）とのモル比を $1-x:x$ とすると、 x は、 0.3 以上 0.6 以下であることが望ましい。これにより、裏面電界層102のバンドギャップが 1.2eV 以上 1.4eV 以下となり、裏面電界層102のバンドギャップは、ベース層103のバンドギャップよりも大きくなる。

【0087】

なお、裏面電界層102においても、「Cu」とIII族元素（「In」および「Ga」）のモル比を $c:1$ とする場合、ホール密度を増大させるとともに、トップセル600およびミドルセル400への「Cuイオン」の熱拡散を抑制する観点から、 c は1以下であることが望ましい。

【0088】

ベース層103および裏面電界層のそれぞれの製造方法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法+セレン化法を使用することができる。具体的に、ベース層103および裏面電界層のそれぞれの製造方法としては、多元真空蒸着法、MBE法、MOVPE法、スパッタリング法などを使用することができる。

【0089】

続いて、ボトムセル200の裏面電界層102と接触する裏面電極101は、裏面電界層102と裏面電極101とのオーミック接触を確保するために、「In」を含むことが望ましい。また、裏面電極101は、「Au（金）」を使用することもできる。したがって、例えば、裏面電極101は、「Au-In」から構成することができ、例えば、蒸着法や熱拡散法を使用して形成することができる。

【0090】

支持基板100は、裏面電極101と電気的に接合される。この支持基板100は、例えば、電極を有する絶縁性無機基板や電極を有するフレキシブル基板から構成できる。

【0091】

以上のようにして、本実施の形態における多接合太陽電池1000が構成されている。

【0092】

ここで、単結晶セルからなるトップセル600と単結晶セルからなるミドルセル400とは、格子整合しており、トップセル600の光吸収層とミドルセル400の光吸収層の間の格子定数差は、 0.5% 以下である。一方、単結晶セルからなるミドルセル400と多結晶セルからなるボトムセル200とは、格子不整合となっており、ミドルセル400の光吸収層とボトムセル200の光吸収層の間の格子定数差は、 2% 以上である。

【0093】

このように本実施の形態における多接合太陽電池1000では、ミドルセル400とボトムセル200とが格子不整合しているが、ボトムセル200が単結晶セルではなく多結晶セルから構成されているため、ミドルセル400とボトムセル200との間の格子不整合は問題とならない。このため、本実施の形態によれば、単結晶セルからなるトップセル600と単結晶構造からなるトンネル接合層500と単結晶セルからなるミドルセル400と単結晶構造からなるトンネル接合層300と多結晶セルからなるボトムセル200とをモノリシック（一体的）に形成することができる。

【0094】

10

20

30

40

50

<多接合太陽電池の動作>

多接合太陽電池1000は、上記のように構成されており、以下では、図8を参照しながら、多接合太陽電池1000の動作について説明する。

【0095】

まず、図8において、トップセル600の上方から可視光や赤外光を含む太陽光が照射されると、トップセル600の「n型AlInP」に太陽光が照射される。このとき、「n型AlInP」は窓層117として機能し、少なくとも太陽光の主成分である可視光や赤外光に対して透光性を有する。このことから、太陽光は、「n型AlInP」を透過する。次に、「n型AlInP」を透過した太陽光は、「n型AlInP」の下層に位置するトップセル600の内部に入射される。具体的には、太陽光は、「n型InGaP」と「n型InGaP」と「p型InGaP」との境界領域に形成されているpn接合部と、「p型InGaP」に入射する。このとき、「n型InGaP」と「p型InGaP」は、1.9eV程度のバンドギャップを有することから、太陽光のうち、1.9eV以上の光エネルギーを有する光は吸収される。具体的には、「InGaP」(「n型InGaP」と「p型InGaP」)の価電子帯に存在する電子が、太陽光から供給される光エネルギーを受け取って伝導帯に励起される。これにより、伝導帯に電子が蓄積されるとともに価電子帯に正孔が生成される。このようにして、トップセル600に太陽光が照射されることにより、太陽光に含まれる1.9eV以上の光エネルギーを有する光によって、「InGaP」の伝導帯に電子が励起されるとともに、「InGaP」の価電子帯に正孔が生成される。そして、pn接合部の一方を構成する「n型InGaP」の伝導帯は、pn接合部の他方を構成する「p型InGaP」の伝導帯よりも電子的に見てエネルギーが低い位置にある。このことから、伝導帯に励起された電子は、「n型InGaP」に移動して、「n型InGaP」に電子が蓄積される。一方、価電子帯に存在する正孔は、「p型InGaP」に移動して、「p型InGaP」に正孔が蓄積する。この結果、「p型InGaP」と「n型InGaP」との間に電圧(V3)が生じる。

【0096】

一方、太陽光のうち、1.9eVよりも小さな光エネルギーを有する光は、トップセル600で吸収されずに、トップセル600を透過する。これにより、図8において、太陽光のうち、1.9eVよりも小さな光エネルギーを有する光は、トンネル接合層500を介してトップセル600の下層に配置されているミドルセル400に入射する。具体的に、太陽光のうち、1.9eVよりも小さな光エネルギーを有する光は、窓層として機能する「n型AlInP」を介して、「n型GaAs」と、「n型GaAs」と「p型GaAs」との境界領域に形成されているpn接合部と、「p型GaAs」に入射する。このとき、「n型GaAs」と「p型GaAs」は、1.42eVのバンドギャップを有することから、太陽光のうち、1.9eVよりも小さく、かつ、1.42eV以上の光エネルギーを有する光は吸収される。具体的には、「GaAs」(「n型GaAs」と「p型GaAs」)の価電子帯に存在する電子が、太陽光から供給される光エネルギーを受け取って伝導帯に励起される。これにより、伝導帯に電子が蓄積されるとともに価電子帯に正孔が生成される。このようにして、ミドルセル400に太陽光が照射されることにより、1.9eVよりも小さく、かつ、1.42eV以上の光エネルギーを有する光によって、「GaAs」の伝導帯に電子が励起されるとともに、「GaAs」の価電子帯に正孔が生成される。そして、pn接合部の一方を構成する「n型GaAs」の伝導帯は、pn接合部の他方を構成する「p型GaAs」の伝導帯よりも電子的に見てエネルギーが低い位置にある。このことから、伝導帯に励起された電子は、「n型GaAs」に移動して、「n型GaAs」に電子が蓄積される。一方、価電子帯に存在する正孔は、「p型GaAs」に移動して、「p型GaAs」に正孔が蓄積する。この結果、「p型GaAs」と「n型GaAs」との間に電圧(V2)が生じる。

【0097】

これに対し、太陽光のうち、1.42eVよりも小さな光エネルギーを有する光は、ミドルセル400で吸収されずに、ミドルセル400を透過する。これにより、図8におい

10

20

30

40

50

て、太陽光のうち、 1.42 eV よりも小さな光エネルギーを有する光は、トンネル接合層300を介してミドルセル400の下層に配置されているボトムセル200に入射する。具体的に、太陽光のうち、 1.42 eV よりも小さな光エネルギーを有する光は、窓層105である「 n 型InGaP」を介して、エミッタ層104である「 n 型InP」と、ベース層103である「 p 型CIGS」と、「 n 型InP」と「 p 型CIGS」との間のpn接合部とからなる光吸収層に入射する。このとき、ベース層103である「 p 型CIGS」は、 $1.0\text{ eV} \sim 1.1\text{ eV}$ 程度のバンドギャップを有することから、太陽光のうち、 1.42 eV よりも小さく、かつ、 $1.0\text{ eV} \sim 1.1\text{ eV}$ 以上の光エネルギーを有する光は吸収される。具体的には、光吸収層の価電子帯に存在する電子が、太陽光から供給される光エネルギーを受け取って伝導帯に励起される。これにより、伝導帯に電子が蓄積されるとともに価電子帯に正孔が生成される。このようにして、ボトムセル200に太陽光が照射されることにより、 1.42 eV よりも小さく、かつ、 $1.0\text{ eV} \sim 1.1\text{ eV}$ 以上の光エネルギーを有する光によって、光吸収層の伝導帯に電子が励起されるとともに、光吸収層の価電子帯に正孔が生成される。この結果、光吸収層のベース層103に電子が蓄積される一方、価電子帯に存在する正孔は、光吸収層のエミッタ層104に正孔が蓄積する。この結果、光吸収層のベース層と光吸収層のエミッタ層との間に電圧($V1$)が生じる。

10

【0098】

ここで、トップセル600とミドルセル400は、トンネル接合層500によって直列接続されているとともに、ミドルセル400とボトムセル200は、トンネル接合層300によって直列接続されている。つまり、トップセル600とミドルセル400とボトムセル200は、直列接続されていることになる。この結果、直列接続されているトップセル600とミドルセル400とボトムセル200からなる多接合太陽電池1000には、電圧($V1$)と電圧($V2$)と電圧($V3$)とを合わせた電圧が生じる。そして、例えば、表面電極119と裏面電極101との間に負荷を接続すると、表面電極119から負荷を通過して裏面電極101に電子が流れる。言い換えれば、裏面電極101から負荷を通過して表面電極119に電流が流れる。このようにして、多接合太陽電池1000を動作させることにより、負荷を駆動することができる。

20

【0099】

このようにして、多接合太陽電池1000によれば、太陽光に含まれる光エネルギーの大きな光とともに光エネルギーの小さな光も吸収して電気エネルギーに変換することができるため、光電変換効率を向上させることができる。つまり、多接合太陽電池1000によれば、単一の太陽電池では利用することができない光エネルギーの小さな光も利用することができることから、太陽光の利用効率を向上できる点で優れている。

30

【0100】

<多接合太陽電池の製造方法>

続いて、多接合太陽電池1000の製造方法について図面を参照しながら説明する。

【0101】

図9は、本実施の形態における多接合太陽電池の製造工程を示すフローチャートである。

【0102】

図10～図13は、本実施の形態における多接合太陽電池の製造工程を示す模式的な断面図である。以下では、図9～図13を使用して、本実施の形態における多接合太陽電池の製造工程について説明することにする。

40

【0103】

まず、図10に示すように、例えば、GaAs基板からなる半導体基板120上に犠牲層121を形成する(図9のS101)。この犠牲層121は、例えば、「AlAs」からなる。次に、犠牲層121上にコンタクト層118を形成する(図9のS102)。このコンタクト層118は、例えば、「 n 型GaAs」から構成される。

【0104】

続いて、コンタクト層118上にトップセル600を形成した後、トップセル600上

50

に第1トンネル接合層(トンネル接合層500)を形成し、この第1トンネル接合層上にミドルセル400を形成する。その後、ミドルセル400上に第2トンネル接合層(トンネル接合層300)を形成する。そして、第2トンネル接合層上に窓層105を形成する(図9のS103)。窓層105は、例えば、「n型InGaP」から構成される。ここまでの層は、すべて単結晶層で形成される。また、ここまでの工程で形成される層は、MOVPE法、MBE法、HVPE法を使用することにより形成することができる。

【0105】

次に、窓層105上にエミッタ層104を形成する(図9のS104)。エミッタ層104は、例えば、多結晶の「n型InP」から構成される。この工程で形成されるエミッタ層104は、MOVPE法、MBE法、HVPE法、スパッタリング法を使用することにより形成することができる。

10

【0106】

続いて、図11に示すように、エミッタ層104上にベース層103を形成する(図9のS105)。このベース層103は、例えば、多結晶の「p型CIGS」から構成される。この多結晶の「p型CIGS」は、多元真空蒸着法、MBE法、MOVPE法、スパッタリング法などを使用することにより形成することができ、例えば、その厚さは、 $0.5\mu\text{m} \sim 3.0\mu\text{m}$ 程度である。ここで、例えば、化合物半導体層として「p型CIGS」を形成する場合には、蒸発源として「Cu」、「In」、「Ga」、「Se」を使用した同時蒸着を使用することができる。また、この際、「NaF」を供給することにより、「p型CIGS」に「Na」が添加されることになる。この結果、「p型CIGS」のキャリア濃度を増大させることができ、これによって変換効率の向上を図ることができる。さらに、「Cu」とIII族元素とのモル比($c:1$)において、 c を1未満とする条件で「p型CIGS」を成膜することにより、エミッタ層とベース層と間のヘテロ界面の高品質化と、トップセル600およびミドルセル400への「Cu」の熱拡散とを抑制することができる。例えば、 $c=0.9$ とすることができる。

20

【0107】

なお、「p型CIGS」の成膜工程において、「p型CIGS」の厚さ方向にIII族元素全体に対する「Ga」の組成比に勾配を持たせるようにしてもよい。ベース層103を構成する「p型CIGS」においては、「In」と「Ga」とのモル比を $1-x:x$ とした場合、 $x=0.0 \sim 0.2$ 程度とする。一方、ベース層103上に形成される裏面電界層102も、「p型CIGS」から構成されるが、 $x=0.3 \sim 0.6$ 程度とする。これにより、裏面電界層102のバンドギャップをベース層のバンドギャップよりも大きくすることができる。ここで、「In」と「Ga」との組成比は、蒸発源の蒸発速度や分子線強度によって制御することができる。

30

【0108】

次に、裏面電界層102上に裏面電極101を形成する(図9のS106)。この裏面電極101は、例えば、「Au-In」から構成することができる。その後、例えば、導電性接着剤を使用することにより、裏面電極101と支持基板100とを貼り合わせる(図9のS107)。支持基板100の構成材料は、例えば、金属や樹脂や半導体であってもよい。さらには、支持基板100として、軽量のフレキシブル基板を採用すれば、最終的にフレキシブルな多接合太陽電池を製造することができる。

40

【0109】

続いて、図12に示すように、半導体基板120を分離する(図9のS108)。具体的に、半導体基板120を積層構造体から分離するためには、半導体基板120とコンタクト層118との間に形成されている犠牲層121で分離する。このことから、本実施の形態における多接合太陽電池の製造工程では、太陽電池セル(トップセル+ミドルセル+ボトムセル)を傷つけることなく、積層構造体から半導体基板120を分離することができる。ここで、積層構造体の厚さが $10\mu\text{m}$ 以下程度に薄くなると、伸縮性が向上して割れにくくなる。このため、本実施の形態における多接合太陽電池の製造方法によれば、割れにくい多接合太陽電池を製造できる。このため、本実施の形態における多接合太陽電池

50

の製造方法によれば、多接合太陽電池の軽量化および高効率化を図ることができる。

【0110】

その後、図13に示すように、コンタクト層118上に表面電極119を形成する(図9のS109)。以上のようにして、多接合太陽電池を製造することができる。

【0111】

<変形例>

実施の形態では、トップセルとミドルセルとボトムセルとを積層した多接合太陽電池において、トップセルとミドルセルとを単結晶セルから構成する一方、ボトムセルを多結晶セルから構成している。そして、多結晶セルから構成されるボトムセルは、「p型CIGS」から構成されるベース層と、「n型InP」から構成されるエミッタ層とを含んでいる。ここで、ボトムセルのエミッタ層を構成する材料を選定するための設計指針としては、「CIGS」の電子親和力と同等の電子親和力を有する材料をボトムセルのエミッタ層に採用するものである。このことから、ボトムセルのエミッタ層として、「n型InP」に限らず、「CIGS」の電子親和力と同等の電子親和力を有する材料を使用することができる。例えば、ボトムセルのエミッタ層としては、「InP」に替えて、「Cu(In、Ga)Se₂(CuIn_{1-x}Ga_xSe₂)」、砒化インジウムガリウム(InGaAs)、燐化インジウムガリウム(InGaP)、砒化燐化インジウム(InAsP)、砒化燐化インジウムガリウム(InGaAsP)、硫化インジウム(In₂S₃)などを使用できる。

【0112】

図14は、エミッタ層の候補材料において、格子定数と電子親和力との関係を示すグラフである。ここで、実施の形態では、バンドギャップが1.0eV~1.1eV程度の「CIGS」をボトムセルのベース層として使用しており、この多結晶の「CIGS」の電子親和力は、4.3eVである(図3および図4参照)。したがって、図14に示されるエミッタ層の候補材料のうち、多結晶の「CIGS」の電子親和力(4.3eV)と同等の電子親和力を有する材料をエミッタ層に使用すればよいことになる。具体的に、本明細書において、「4.3eVの電子親和力と同等である電子親和力」は、例えば、「4.2eV~4.4eVの電子親和力」とすることができる。これにより、例えば、図14に示されるドット領域に含まれる材料がエミッタ層の候補材料として望ましいことになる。図14に示されるドット領域に含まれる材料としては、「InP」や「In₂S₃」を挙げることができる。なお、「In₂S₃」は結晶構造が斜方系であり、かつ、「GaAs」との間で格子不整合となるため、エミッタ層として使用する場合に多結晶となる。この「In₂S₃」は、電子親和力が4.25eVであり、かつ、バンドギャップが2.9eVである。

【0113】

このようにエミッタ層の候補材料としては、多結晶の「CIGS」の電子親和力(4.3eV)と同等の電子親和力を有する材料である必要がある。

【0114】

さらに、ボトムセルで発生する光電流を増加させる観点から、ボトムセルのエミッタ層を構成する材料のバンドギャップは、ボトムセルのベース層を構成する材料のバンドギャップよりも大きいことが望ましい。なぜなら、例えば、図8に示すように、ボトムセル200のエミッタ層104とベース層103のうち、光の入射側に近いのは、エミッタ層104であるが、ボトムセル200のエミッタ層104よりもベース層103で光を吸収させることが、光電流を増加させる観点から望ましいからである。すなわち、ベース層103のバンドギャップよりもエミッタ層104のバンドギャップが小さいと、エミッタ層104側からボトムセル200に入射された光がベース層103に届く前に、エミッタ層104で吸収されてしまうからである。このため、エミッタ層104のバンドギャップは、ベース層103のバンドギャップよりも大きいことが望ましいのである。

【0115】

ここで、ボトムセル200のエミッタ層104よりもベース層103で光を吸収させる

10

20

30

40

50

ことが、光電流を増加させる観点から望ましい理由について説明する。

【0116】

例えば、エミッタ層104において光が吸収される場合、n型半導体層であるエミッタ層104において電子・正孔対が発生するが、発生した電子・正孔対のうちの正孔がp型半導体層であるベース層103を介して裏面電極101に移動して光電流が流れる。すなわち、エミッタ層104において光が吸収される場合、光電流の担い手は正孔である。

【0117】

これに対し、ベース層103において光が吸収される場合、p型半導体層であるベース層103において電子・正孔対が発生し、発生した電子・正孔対のうちの電子がn型半導体層であるエミッタ層104に移動して光電流が流れる。すなわち、ベース層103において光が吸収される場合、光電流の担い手は電子である。

10

【0118】

このとき、電子の移動度は、正孔の移動度よりも大きいので、光電流の担い手を電子とするほうが光電流を増加させる観点から望ましいのである。以上の理由から、ボトムセル200のエミッタ層104よりもベース層103で光を吸収させることが、光電流を増加させる観点から望ましい。このため、エミッタ層104のバンドギャップをベース層103のバンドギャップよりも大きくすることが望ましいのである。したがって、ベース層103のバンドギャップは、1.0 eV ~ 1.1 eV程度であることから、エミッタ層104のバンドギャップは、1.0 eV ~ 1.1 eV程度よりも大きいことが望ましい。

【0119】

以上のことから、ボトムセル200のエミッタ層104に採用する材料としては、多結晶の「CIGS」の電子親和力(4.3 eV)と同等の電子親和力を有する材料であり、かつ、多結晶の「CIGS」よりもバンドギャップの大きな材料であることが望ましい。

20

【0120】

図15は、「InGaAsP」の組成を変化させた場合の格子定数とバンドギャップとの関係を示すグラフである。図15に示すように、「InGaAsP」の組成を変化させることにより、格子定数とバンドギャップが変化することがわかる。したがって、「InGaAsP」においては、組成を変化させることにより、ボトムセル200のエミッタ層104に適した材料とすることができる。具体的には、図15の斜線領域に示す組成によれば、「InGaAsP」をエミッタ層104に採用することができる。つまり、図15に示す斜線領域の範囲内においては、電子親和力が4.2 eV以上4.4 eV以下で、かつ、バンドギャップが1.0 eV以上である材料が実現される。

30

【0121】

図16は、「In_aGa_{1-a}P」と「In_aGa_{1-a}As」と「InAs_bP_{1-b}」と「In_aGa_{1-a}As_bP_{1-b}」の望ましい組成を示す表である。図16に示すように、「In_aGa_{1-a}P」においては、0.7 ≤ a ≤ 1.0の組成とし、「In_aGa_{1-a}As」においては、0.15 ≤ a ≤ 0.3の組成とすることにより、エミッタ層104に適した材料となる。同様に、「InAs_bP_{1-b}」においては、0.0 ≤ b ≤ 0.5の組成とし、「In_aGa_{1-a}As_bP_{1-b}」においては、図15の斜線領域に示される組成とすることにより、エミッタ層104に適した材料となる。

40

【0122】

以上、本発明者によってなされた発明をその実施の形態に基づき具体的に説明したが、本発明は前記実施の形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能であることは言うまでもない。

【符号の説明】

【0123】

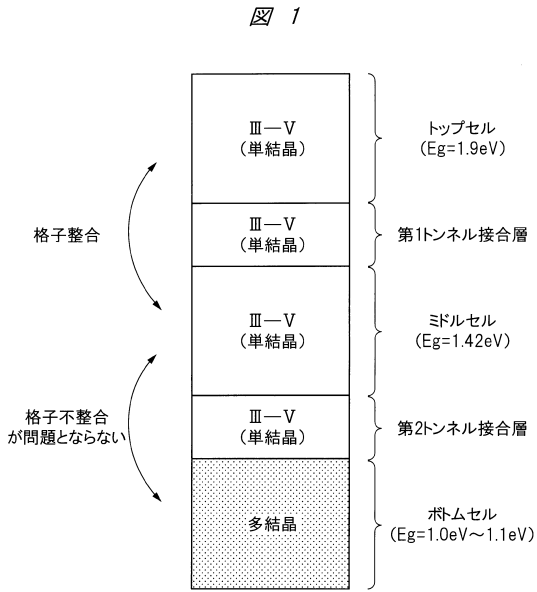
- 10 試料
- 11 電極
- 12 基板
- 13 ベース層

50

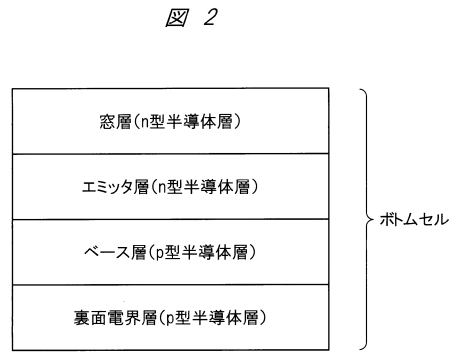
| | | |
|---------|-----------|----|
| 1 4 | 電界層 | |
| 1 5 | 透明導電層 | |
| 1 6 | グリッド電極 | |
| 1 0 0 | 支持基板 | |
| 1 0 1 | 裏面電極 | |
| 1 0 2 | 裏面電界層 | |
| 1 0 3 | ベース層 | |
| 1 0 4 | エミッタ層 | |
| 1 0 5 | 窓層 | |
| 1 0 6 | n型GaAs層 | 10 |
| 1 0 7 | p型GaAs層 | |
| 1 0 8 | 裏面電界層 | |
| 1 0 9 | ベース層 | |
| 1 1 0 | エミッタ層 | |
| 1 1 1 | 窓層 | |
| 1 1 2 | n型InGaP層 | |
| 1 1 3 | p型AlGaAs層 | |
| 1 1 4 | 裏面電界層 | |
| 1 1 5 | ベース層 | |
| 1 1 6 | エミッタ層 | 20 |
| 1 1 7 | 窓層 | |
| 1 1 8 | コンタクト層 | |
| 1 1 9 | 表面電極 | |
| 2 0 0 | ボトムセル | |
| 3 0 0 | トンネル接合層 | |
| 4 0 0 | ミドルセル | |
| 5 0 0 | トンネル接合層 | |
| 6 0 0 | トップセル | |
| 1 0 0 0 | 多接合太陽電池 | 30 |

【図面】

【図 1】



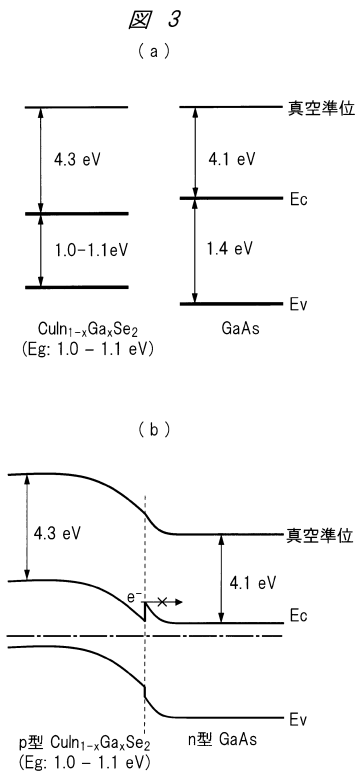
【図 2】



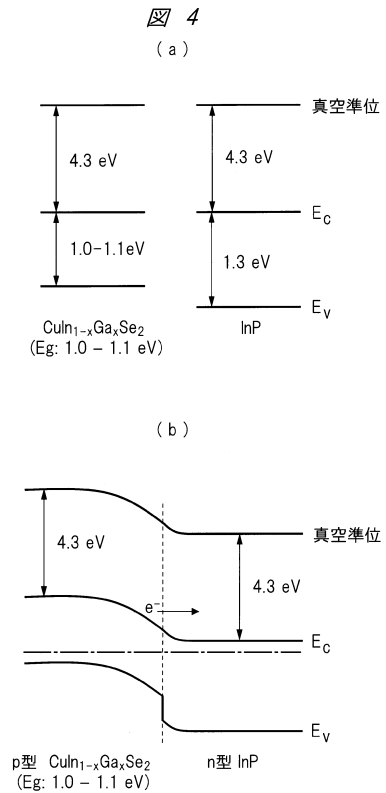
10

20

【図 3】



【図 4】

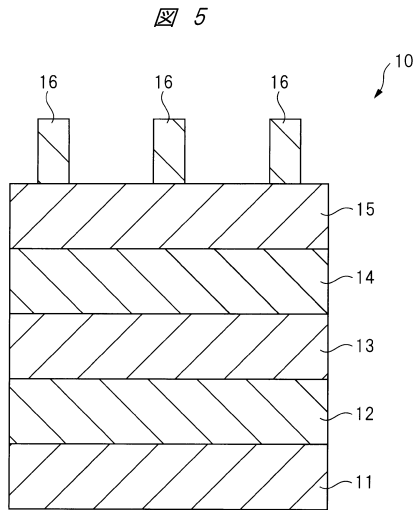


30

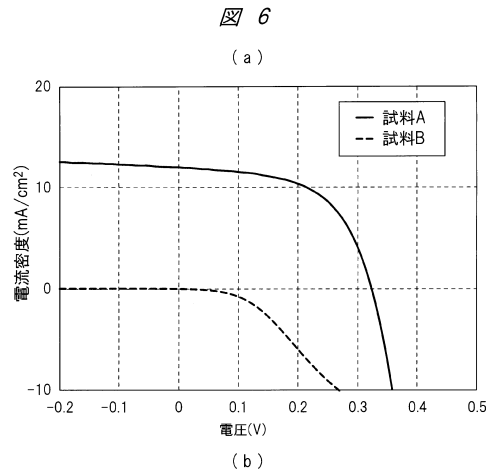
40

50

【 図 5 】



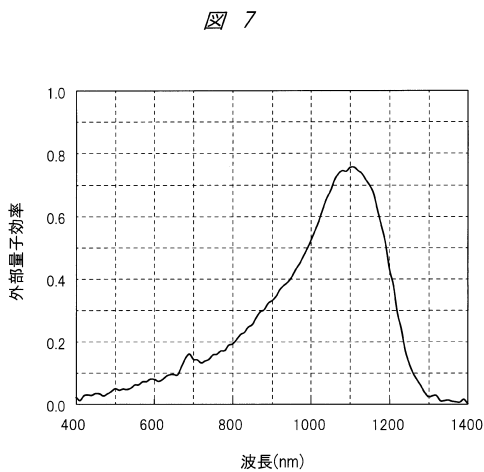
【 図 6 】



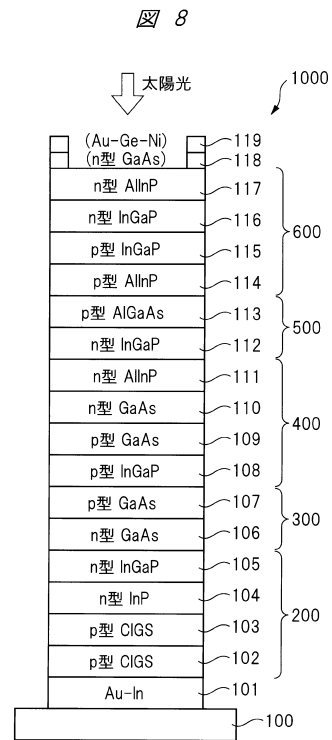
10

20

【 図 7 】



【 図 8 】



30

40

50

【 図 9 】

【 図 1 0 】

図 9

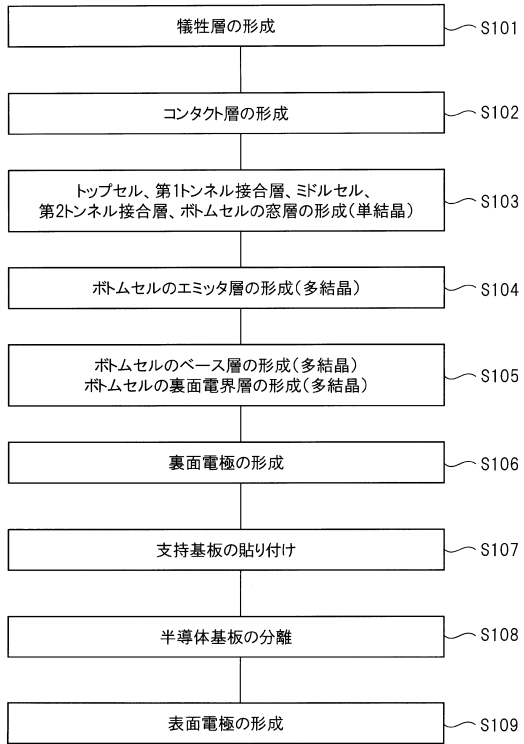
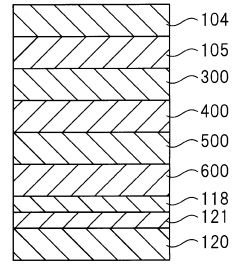


図 10



10

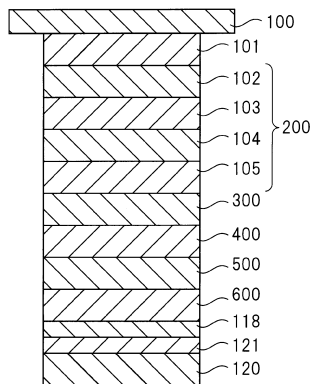
20

【 図 1 1 】

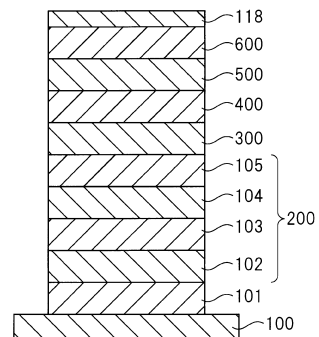
【 図 1 2 】

図 11

図 12



30

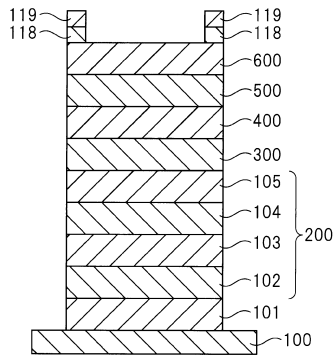


40

50

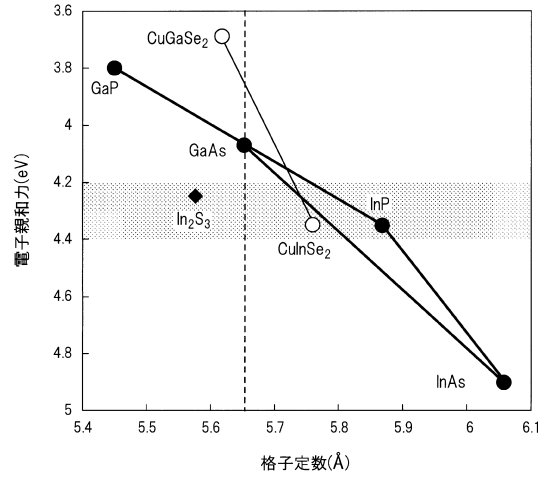
【 図 1 3 】

図 13



【 図 1 4 】

図 14

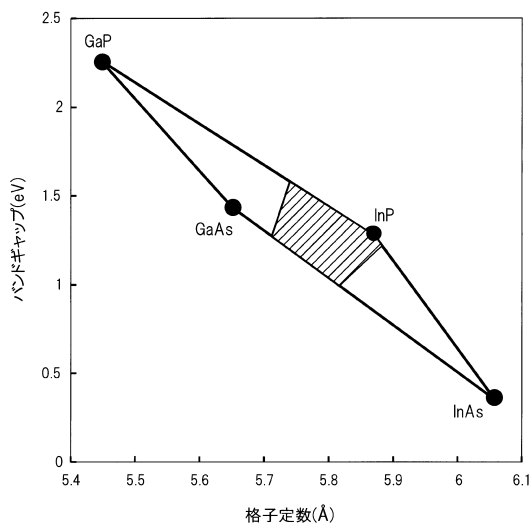


10

20

【 図 1 5 】

図 15



【 図 1 6 】

図 16

| | |
|---|------------------------|
| $\text{In}_a\text{Ga}_{1-a}\text{P}$ | $0.7 \leq a \leq 1.0$ |
| $\text{In}_a\text{Ga}_{1-a}\text{As}$ | $0.15 \leq a \leq 0.3$ |
| $\text{InAs}_b\text{P}_{1-b}$ | $0.0 \leq b \leq 0.05$ |
| $\text{In}_a\text{Ga}_{1-a}\text{As}_b\text{P}_{1-b}$ | 図15の斜線領域 |

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2004-327889(JP,A)
特開2003-197935(JP,A)
特開2014-067745(JP,A)
特表2018-534785(JP,A)
特開2012-182340(JP,A)
米国特許出願公開第2005/0183766(US,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01L 31/06 - 31/078