(19) **日本国特許庁(JP)**

(12) 特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第3657143号 (P3657143)

(45) 発行日 平成17年6月8日(2005.6.8)

(24) 登録日 平成17年3月18日(2005.3.18)

(51) Int.C1.⁷

F I

HO1L 31/04

HO1L 31/04

Ε

請求項の数 6 (全 16 頁)

最終頁に続く

(73) 特許権者 000005049 (21) 出願番号 特願平11-120568 (22) 出願日 平成11年4月27日 (1999.4.27) シャープ株式会社 (65) 公開番号 特開2000-312017 (P2000-312017A) 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 ||(74)代理人 100065248 (43) 公開日 平成12年11月7日(2000.11.7) 弁理士 野河 信太郎 平成15年9月9日(2003.9.9) 審査請求日 (72) 発明者 高本 達也 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号株 式会社ジャパンエナジー中央研究所内 |(72)発明者 栗田 博 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号株 式会社ジャパンエナジー中央研究所内 |(72)発明者 安居院 高明 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号株 式会社ジャパンエナジー中央研究所内

(54) 【発明の名称】太陽電池及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ゲルマニウム基板と、

該ゲルマニウム基板上に形成されたバッファ層と、

該バッファ層の上に形成された第1導電型の第1のIn、Gaィ 、As層と、

該第1のI n_x G a_{1-x} A s 層上に p n 接合を構成すべく形成された第2導電型の第2のI n_x G a_{1-x} A s 層

とから少なくともなり、前記第1及び第2のIn_×Ga_{1 ×}As層中のInの組成×が、0.005 × 0.015の範囲の値<u>であり、格子不整合率が-0.05%~+0.</u> 05%の範囲内であることを特徴とする太陽電池。

【請求項2】

前記バッファ層は、G a A s 層と、該G a A s 層の上に形成された I n の組成 x が、 0 . 0 0 5 x 0 . 0 1 5 の範囲の値の I n $_x$ G a $_1$ $_x$ A s 層からなることを特徴とする 請求項 1 記載の太陽電池。

【請求項3】

<u>前記第1及び第2のInҳGa₁ ҳAs層中のInの組成xが、0.007 x 0.</u>014の範囲の値であることを特徴とする請求項1又は2に記載の太陽電池。

【請求項4】

前記 p n 接合をボトムセルとし、該ボトムセルの上に、前記第1及び第2の I n x G a 1 x A s 層よりも禁制帯幅の大きな半導体から構成された他の p n 接合からなるトップセル

が形成されたことを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の太陽電池。

【請求項5】

前記ゲルマニウム基板上に、更に他のpn接合を形成すべく前記ゲルマニウム基板と反対導電型のゲルマニウム層が形成され、該更に他のpn接合を基板側セルとしたことを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載の太陽電池。

【請求項6】

ゲルマニウム基板上にGaAsバッファ層をエピタキシャル成長する工程と、

G a A s バッファ層の上に I n_x G a_1 $_x$ A s バッファ層をエピタキシャル成長する工程と、

該 $In_xGa_1_xAs$ バッファ層の上に第1導電型の第1の $In_xGa_1_xAs$ 層をエピタキシャル成長する工程と、

該第1の $In_xGa_1_xAs$ 層の上に第2導電型の第2の $In_xGa_1_xAs$ 層をエピタキシャル成長する工程と、

とから少なくともなり、前記I n_x G a_1_x A s バッファ層、第1及び第2のI n_x G a_1_x A s 層中のIn の組成 x が、0 . 0 0 5 x 0 . 0 1 5 の範囲の値 であり、格子不整合率が - 0 . 0 5 % x + x 0 . x 0 . x 0 . x 0 . x 0 . x 2 を特徴とする太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

この発明は、人工衛星等の電源として用いられるような高効率の太陽電池に係り、特にII - V族間化合物半導体(以下において「III - V族化合物半導体」と略記する。)を用いた太陽電池及びその製造方法に関する。

[00002]

【従来の技術】

地球の温暖化の問題と関連し、深刻なエネルギー問題に直面している人類にとって、太陽電池は、化石燃料に代わるクリーンなエネルギー源として注目されている。しかしながら、太陽電池が実用化できるか否かはそのコスト・パフォーマンスに依存するところ極めて大である。即ち、太陽電池においては生産単価をいかに安くするかは極めて重要な点である。

[0003]

GaAs等のIII - V族化合物半導体を用いた太陽電池は高効率であるという特徴を有するものの、III - V族化合物半導体基板の価格が極めて高いという問題を内在している。例えば、GaAs基板は、大きさやそのグレードにもよるが、1枚数万円乃至10万円以上する極めて高価な半導体基板である。そこで、比較的安価で、且つ機械的強度の強いGe基板を用い、この上にIII - V族化合物半導体をヘテロエピタキシャル成長したIII - V族化合物半導体太陽電池が注目されている。

[0004]

従来、Ge基板上にヘテロエピタキシャル成長したIII - V族化合物半導体太陽電池としては、GaAs / Geヘテロエピタキシャル成長太陽電池が知られている。さらに、このGaAs / Geヘテロエピタキシャル成長太陽電池の上にさらにGaAsに格子整合し、且つGaAsよりも禁制帯幅Egが広いInGaP太陽電池を積層したタンデム構造太陽電池も知られている。GaAs / Geヘテロエピタキシャル成長太陽電池およびGaAs / InGaPタンデム構造太陽電池は、Ge基板上に、有機金属気相成長(MOCVD)法等の方法にてヘテロエピタキシャル成長される。このヘテロエピタキシャル成長においては、単元素半導体であるGe基板の表面格子と、GaとAsからなる表面格子との間の格子不整合によるアンチフェイズドメイン等の相分離層の形成が問題となる。このような、相分離層の形成を回避するために、Ge基板の表面にGaAs層を成長させる際には、先ず、600 以下の低温で0.1μm程度の薄さの低温バッファ層を成長させ、さらに通常の成長温度(700 程度)まで昇温し、比較的厚い(2~3μm)GaAsバッフ

30

20

50

ァ層を成長する。そして、これらの、低温バッファ層及び比較的厚いGaAsバッファ層を形成してから所望のGaAs太陽電池を構成するために必要な所定の積層構造、或いはGaAs/InGaPタンデム太陽電池を構成する積層構造を成長する。

[00005]

この場合、Ge/GaAsヘテロ界面で発生する転位や欠陥は、上記の薄い低温バッファ層や比較的厚いGaAsバッファ層により低減されると考えられていた。しかしながら、現実には、良好なGe/GaAsヘテロエピタキシャル成長は得られていない。即ち、

(i) GaAsとGeの格子定数の違いから生じるミスフィット転位、

(ii) GaAsとGeの熱膨張係数の違いか冷却中に発生する転位、

を除去するのは困難であった。従来、バッファ層として歪み超格子層等が用いられ、若干の転位低減の効果が示されたが、大きな改善には成らなかった。上記(i)のミスフィット転位は、Ge 基板に対して0. 08%程度の格子不整合率を有するGa As 層の厚さがおよそ0. 3 ~ 0. 5 μ mを超える厚さになると、内部歪みを緩和するために発生するものと考えられる。このため、太陽光を有効に吸収するために、2 ~ 3 μ m以上の厚さを必要とするGa As 太陽電池層においては、ミスフィット転位の発生を防止するのは困難である。また、(ii)の成長温度から室温に冷却する際に発生する転位等は、熱膨張係数の違い(Ge: 5. 5 × 1 0 6 K $^{-1}$ 、Ga As: 6. 0 × 1 0 6 K $^{-1}$)によるもので発生を完全に防止するのは困難である。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の欠点を除去するものであり、安価で機械的強度の強い Ge基板上にヘテロエピタキシャル成長した高い変換効率の太陽電池を提供することを目的とする。

[0007]

また、本発明の他の目的は、安価で機械的強度が強く、且つ変換効率の高い多接合型太陽電池を提供することである。

[0008]

本発明のさらに他の目的は、Ge基板を用いたヘテロエピタキシャル成長時に、ヘテロエピタキシャル成長層と基板との界面における結晶欠陥や界面近傍での高抵抗層の生成を回避できる太陽電池の製造方法を提供することである。

[0009]

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明は、ゲルマニウム(Ge)基板と、このゲルマニウム基板上に形成されたバッファ層と、このバッファ層の上に形成された第1導電型の第1のI n_x G a_{1-x} A s 層と、この第1のI n_x G a_{1-x} A s 層上に p n 接合を構成すべく形成された第2導電型の第2のI n_x G a_{1-x} A s 層とから少なくともなり、第1及び第2のI n_x G a_{1-x} A s 層中のIn の組成 x が、0 、0 0 5 x 0 、0 1 5 の範囲の値である太陽電池であることを第1の特徴とする。ここで、「第1導電型」と「第2導電型」は互いに反対導電型であり、一方がn 型ならば他方はp 型である。In の組成 x は、好ましくは 0 、0 0 7 x 0 、0 1 4 の範囲の値とすれば良く、x = 0 、0 1 が最も好ましい。

[0010]

本発明の第1の特徴においては、有効に太陽光を電気エネルギーに変換するために、第1及び第2の $In_xGa_{1-x}As$ 層の内の少なくとも一方を2~3 μ mの厚さ、若しくはこれ以上の厚さに形成した場合においても、Inの組成xを0.005~0.015の割合で第1及び第2の $In_xGa_{1-x}As$ 層中に添加することにより、格子不整合率が-0.05%~+0.05%の範囲内にできる。Inの組成xを、x=0.01とすれば、格子不整合率は、ほぼ零とみなすことが可能な程度の極僅かな値となる。このように第1及び第2の $In_xGa_{1-x}As$ 層の格子定数をGe基板の格子定数に極めて近い値にして、整合させているので、ヘテロ接合固有のミスフィット転位の発生を防止することが出来る。また、GaAs層にInを添加することにより、熱膨張係数をGe基板に近づける効果もある。従って、本発明の第1の特徴により、太陽電池の変換効率を低下させる要因である転位や

30

20

40

30

50

欠陥の発生を防止でき、高い変換効率の太陽電池を安価で機械的強度の強いG e 基板上に作製できるようになる。

[0011]

本発明の第1の特徴において、バッファ層を、 GaAs層と、この GaAs層の上に形成された Ino 組成 x が、 0 . 0 0 5 x 0 . 0 1 5 0 範囲の値の In_x Ga_{1-x} As 層から構成することが好ましい。 GaAs 層からなるバッファ層は、 0 . 1 μ m程度の薄さの比較的低温で形成した膜とすることにより、単元素半導体である Ge 基板の表面格子と、Ga $Ext{Car}$ $Ext{$

[0012]

さらに、本発明の第1の特徴において、上記のpn接合をボトムセルとし、このボトムセルの上に、第1及び第2のInҳGa_{1-ҳ}As層よりも禁制帯幅Egの大きな半導体から構成された他のpn接合からなるトップセルを形成してもよい。このような、多接合型の太陽電池とすれば、トップセルとボトムセルとで波長分担することができるので、変換効率(発電効率) を30%以上の高効率にし、しかも低コストの太陽電池が提供できる。

[0013]

さらに、本発明の第1の特徴において、ゲルマニウム基板上に、更に他のpn接合を形成すべくゲルマニウム基板と反対導電型のゲルマニウム層を形成し、この更に他のpn接合を基板側セルとして、多接合型太陽電池とすることも可能である。基板側セル、トップセルとボトムセルとで波長分担することにより、さらに高い変換効率を得ることが出来る。第1及び第2のInҳGa₁-ҳAs層はGaAsより禁制帯幅Egが小さいため、多接合型太陽電池においては、基板側セル、ボトムセル、トップセルと順次禁制帯幅Egが広くなるように、構成材料を選択することが容易となる。このように、構成材料の選択の自由度を高くし、且つ、実質的な発電に寄与できる波長スペクトル帯域を増大できる。

[0014]

本発明の第2の特徴は、

(イ)ゲルマニウム(Ge)基板上にGaAsバッファ層をエピタキシャル成長する工程と、

(ロ)この G a A s バッファ層の上に I n $_x$ G a $_{1-x}$ A s バッファ層をエピタキシャル成長 する工程と、

(ハ)この $In_xGa_{1-x}As$ バッファ層の上に第1導電型の第1の $In_xGa_{1-x}As$ 層をエピタキシャル成長する工程と、

(二)この第1の $In_xGa_{1-x}As$ 層の上に第2導電型の第2の $In_xGa_{1-x}As$ 層をエ 40ピタキシャル成長する工程と、

とから少なくともなり、 $In_xGa_{1-x}As$ バッファ層、第1及び第2の $In_xGa_{1-x}As$ 層中のIn の組成 x が、 0 . 0 0 5 x 0 . 0 1 5 の範囲の値である太陽電池の製造方法であることである。本発明の第2の特徴に係るエピタキシャル成長は、MOCVD法、化学ビーム・エピタキシー(CBE)法、分子線エピタキシー(MBE)法、原子層エピタキシー(ALE)法あるいは分子層エピタキシー(MLE)法等を用いることが出来る。例えば、MOCVD法の場合は、GaAs バッファ層を6 0 0 程度の比較的低温で形成すれば、Ge 基板とGaAs バッファ層との間のアンチフェイズドメイン等の相分離層の形成を回避できる。また、 $In_xGa_{1-x}As$ バッファ層、第1及び第2の $In_xGa_{1-x}As$ As 層のエピタキシャル成長は、GaAs バッファ層(低温バッファ層)の基板温度より

高い温度、たとえば650~700 とすればよい。

[0015]

本発明の第2の特徴において、Inの組成 x が、0.05 x 0.015 の範囲の値となるようにすることにより、格子不整合率が -0.05 % -+0.05 % の範囲内にできる。このように第1及び第2のIn $_x$ G a_{1-x} A s 層の格子定数をG e 基板の格子定数に極めて近い値にして、整合させているので、ヘテロ接合固有のミスフィット転位の発生を防止することが出来る。また、G a A s 層にI n を添加することにより、熱膨張係数をG e 基板に近づける効果もある。従って、本発明の第2の特徴に係る太陽電池の製造方法より、ヘテロ界面におけるミスフィット転位や欠陥の発生を防止でき、高い変換効率を有し、しかも安価で機械的強度の強い太陽電池が製造できるようになる。

[0016]

【発明の実施の形態】

次に、図面を参照して、本発明の第1及び第2の実施の形態を説明する。以下の図面の記載において、同一又は類似の部分には同一又は類似の符号を付している。ただし、図面は模式的なものであり、厚みと平面寸法との関係、各層の厚みの比率等は現実のものとは異なることに留意すべきである。したがって、具体的な厚みや寸法は以下の説明を参酌して判断すべきものである。また図面相互間においても互いの寸法の関係や比率が異なる部分が含まれていることはもちろんである。

[0017]

(第1の実施の形態)

[0018]

一方、 $In_{0..01}Ga_{0..99}As$ 太陽電池層は、下から、 $p型In_{0..49}Ga_{0..51}$ P裏面電界(Back Surface Field)層 2.4、本発明の第 1の $In_xGa_{1..x}As$ 層となる $p型In_{0..01}Ga_{0..99}As$ ベース層 2.5、本発明の第 2の $In_xGa_{1..x}As$ 層となるn型 $In_{0..01}Ga_{0..99}As$ エミッタ層 2.6、n型A1InP窓層 <math>2.7 および $In_{0..01}Ga_{0..99}As$ コンタクト層 2.5 が順に堆積され、構成されている。

[0019]

[0020]

図 1 に示すような n 型 I $n_{0.01}$ G $a_{0.99}$ A s エミッタ層 2 6 および p 型 I $n_{0.01}$ G $a_{0.99}$ A s ベース層 2 5 からなる p n 接合半導体太陽電池においては、n 型 I $n_{0.01}$ G $a_{0.99}$ A s エミッタ層 2 6 を光入射側とし、その下層の p 型 I $n_{0.01}$ G $a_{0.99}$ A s ベース層 2 5 で 吸収された光子は 1 対の正孔 - 電子を生成し、このうち少数キャリヤである電子は拡散で移動し、p - n 界面の空乏層まで到達すると空乏層の大きな電界によって n 型 I $n_{0.01}$ G

10

20

30

30

40

50

a ₀ . 。 9 g A sエミッタ層 26に流れ込み、電流となる。ところがp型In ₀ . ₀ 1 G a ₀ . . 9 g A s ベース層25で生じた電子のうちには拡散によって裏面電極29に入り込むものもあり、 それらはもはや p 型 I n_0 n_1 G a n q q A S ベース層 2 S に戻ることはできず、いずれ多数 キャリヤである正孔と結合し消滅して、電流とはならない。このような裏面再結合損失を 防ぐために、 p型 In_{0.01} Ga_{0.99} Asベース層 2.5 で生じた少数キャリヤ (電子)を なるべく裏面電極 2 9 に近付けないように p 型 I n G a P 裏面電界 層 2 4 が p 型 I n o . ₀₁ G a _{0.99} A s ベース層 2 5 の下に設けてある。 p 型 I n G a P 裏面電界層 2 4 は p 型 I n 。 。 。 G a 。 。 。 A s ベース層 2 5 で生じた少数キャリヤに対してバンド障壁として作用す る。裏面電界ベース層としては、ベース層材料のIn。。。Ga。。。Asよりも禁制帯幅E gが大きく、同じく少数キャリヤに対して障壁となるInGaPが用いられる。このよう な裏面電界層によって p 型 I n_{0.01} G a_{0.99} A s ベース層 2 5 の伝導帯が裏面電界層 2 4 との界面で急激に上昇し、少数キャリヤである電子はこの障壁によって跳ね返され、それ 以上奥には行かない。なお、ベース層 2 5 と同じ材料のIn_{0.01} G a _{0.99} A s でドーピン グ濃度を高くして少数キャリヤに対して障壁となるようにしても良いが、この方法で、少 数キャリヤに対して十分な障壁を得るためには、裏面電界層のドーピング濃度をきわめて 高くする必要がある。このことは、単一接合型太陽電池の場合にはあまり問題とならない が、高出力電圧を得るために太陽電池を直列(タンデム)接続した積層型の太陽電池の上 部セル裏面電界層として高濃度ドーピング層を用いた場合、その層で高濃度多数キャリヤ による赤外光吸収が起き、大きなエネルギー損失となるので好ましくない。

[0021]

[0022]

図 2 (a)は図 8 に示した比較用の G a A s 太陽電池の表面モフォロジーを、図 2 (c)は本発明による I $n_{0..01}$ G $a_{0..99}$ A s 太陽電池の表面モフォロジーを示す。図 2 (a)に示すように、比較用の G a A s 太陽電池の表面にはミスフィット転位に起因する格子状のうねり模様が観察されるが、本発明による I $n_{0..01}$ G $a_{0..99}$ A s 太陽電池の表面には格子状のうねり模様は観察されなかった。

[0023]

図 2 (b)は x=0 . 0 0 7 0 場合の表面モフォロジーであり、図 2 (d)および(e)はそれぞれ x=0 . 0 1 4 および x=0 . 0 2 0 場合の表面モフォロジーである。格子不整合率は x=0 において x=0 . x=0 .

[0024]

図 3 は、図 8 に示した比較用の G a A s 太陽電池(従来技術)および図 1 の本発明による I n_{0.01} G a_{0.99} A s 太陽電池の分光感度特性を示す。図 3 の分光感度特性の比較より、G a A s に I nを添加し、 I n_{0.01} G a_{0.99} A s とすることで、禁制帯幅 E g は、 1 . 4

40

50

2 e V から1.40 e V に変化するため、光吸収端は873nmから885nmに変化し、In_{0.01} G a_{0.99} A s 太陽電池は、より長波長側で感度を持つようになることがわかる

[0025]

[0026]

ここで、注目すべき点は、図 4 において、 G a A s 太陽電池の開放電圧 V_{0c} が 0 . 9 8 3 Vであるのに対し、 I $n_{0..01}$ G a $_{0..99}$ A s 太陽電池の開放電圧 V_{0c} が 0 . 9 9 7 Vであり、 I $n_{0..01}$ G a $_{0..99}$ A s 太陽電池の開放電圧 V_{0c} が G a A s 太陽電池の開放電圧 V_{0c} より向上している点である。これこそ、本発明による顕著な効果である。

[0027]

In_{0.01}Ga_{0.99}AsはGaAsより禁制帯幅Egが小さいため、理論上の開放電圧V₀₀ は G a A s の方が大きくなるはずである。この理論上の予測に反して、 I $n_{0.01}$ G $a_{0.99}$ As太陽電池の開放電圧 Vocが、GaAs太陽電池の開放電圧 Vocより向上した理由を説 明するためには、結晶学的原因を考慮しなければならない。即ち、従来技術に係るGaA s太陽電池はミスフィット転位が多く、開放電圧Ⅴ₀゚が低かったが、本発明の第1の実施 の形態に係るIn。。,Ga。。。As太陽電池はミスフィット転位が顕著に減少しているた め、禁制帯幅 Egが小さくなったにもかかわらず、その開放電圧 Vocが向上していると考 えることが出来る。実際、Ge上に作製されたGaAs太陽電池層には、図2(a)に示 した表面モフォロジーからもわかるように、ミスフィット転位が存在し、開放電圧 V o c が 低下する要因となっている。一方、Ge上のIn組成xが、0.007 x 0.014 の範囲のIn、Ga_{1・x}As太陽電池の場合、図2(b)乃至(d)に示すような良好な表 面モフォロジーが得られ、転位が殆ど存在しない。即ち、Ge上のIn゚゚゚゚゚゚ Ga゚゚゚゚゚ g As 太陽電池においては、良好な結晶性が得られているため、高い開放電圧V。。が得られたも のと考えられる。結果として、Ge基板上に作製したGaAs太陽電池(反射防止膜形成 せず)の変換効率 は17.6%であったが、GaAsにInを添加したIn_{。。1}Ga_{。.} ggAs太陽電池では変換効率 19.1%が得られた。

[0028]

本発明の第1の実施の形態に係る単一接合型太陽電池は以下に示すような製造方法で製造できる。

[0029]

(a)まず、600 程度の比較的低温で、MOCVD法、CBE法、MBE法、ALE 法あるいはMLE法等を用いて、Ge基板21の上に低温バッファ層22を堆積する。たとえば、MOCVDは常圧MOCVDでも減圧MOCVDでも可能であるが、望ましくは、たとえば6.7~10kPaに保持された減圧MOCVD法、さらに望ましくは縦型減圧MOCVD法によるのがよい。 III 族の原料ガスとしてはトリエチルガリウム(TEG)、トリメチルガリウム(TMG)など、V族の原料ガスとしてはアルシン(AsH $_3$)或いはターシャリー・ブチル・アルシン((С $_4$ H $_9$)AsH $_2$;TBA)などを用いればよい。

[0030]

(b) 次に、低温バッファ層 2 2 の上に、 p 型 I n _{0.01} G a _{0.99} A s バッファ層 2 3 、 p 型 I n G a P 表面電界層 2 4 、 p 型 I n _{0.01} G a _{0.99} A s ベース層 2 5 、 n 型 I n _{0.01} G

30

40

50

a _{0 . 9 9} A s エミッタ層 2 6 、 n 型 A l I n P 窓層 2 7 、 n 型 I n _{0 . 0 1} G a _{0 . 9 9} A s コンタ クト層28の多層連続エピタキシャル成長を行う。この多層連続エピタキシャル成長は、 上記と同様に、MOCVD法、CBE法、MBE法、ALE法あるいはMLE法等を用い れば良い。たとえば、上記の低温バッファ層2の成長と同じ、26.7~10kPaに保 持された縦型減圧MOCVD法によればよい。In。。」Ga。。。Asバッファ層23、I n _{0 . 0 1} G a _{0 . 9 9} A s ベース層 2 5 、 I n _{0 . 0 1} G a _{0 . 9 9} A s エミッタ層 2 6 を成長するため には、III 族の原料ガスとしてはトリメチルインジウム(TMI:In(CH₃)₃)及び TEGなど、V族の原料ガスとしてはAsH₃、TBAなどを用いればよい。In゚₄。G a。siP裏面電界層24を成長するためには、III 族の原料ガスとしてTMI及びTEG など、V族の原料ガスとしてはフォスフィン(PH₃)或いはターシャリー・ブチル・フ ォスフィン ((C_4 H_9) PH_2 ; TBP) などを用いればよい。また、AlInP窓層 2.7 を成長するためには、III 族の原料ガスとして、トリメチルアルミニウム(TMA: $A 1 (C H_3)_3$ 、T M I など、<math>V 族の原料ガスとして $P H_3$ 或いはT B Pなどを用いれ ばよい。さらに、 n 型のドーパントガスとしては、モノシラン (S i H4) 、ジシラン (Si_0H_0)、あるいはジエチルセレン(DESe)、ジエチルテルル(DETe)等を 用いればよいが、モノシランが好ましい。p型のドーパントガスとしてはジェチル亜鉛(DEZn)あるいはTMGからのカーボンを用いてもよい。これらの原料ガスおよびドー パントガスはマスフローコントローラ等を用いて6.7kPa~10kPaの減圧に制御 された反応管中に導入される。V族の原料ガスとII族の原料ガスとの比、いわゆるV/ III 比は、たとえば20~200程度で行えばよい。成長時の基板温度は、低温バッファ 層22の基板温度より高い温度、たとえば650 ~700 とすればよい。特に、図4 に示したように高いFFの値を得るためには、p型In_{0.01}Ga_{0.99}Asベース層25、 n型In_{0.01}Ga_{0.99}Asエミッタ層 2 6 等の連続エピタキシャル成長の基板温度は 7 0 0 が好ましい。

[0031]

[0032]

層 2 6、 p型 I n 0 0 1 G a 0 9 9 A s ベース層 2 5、 p型 I n G a P 裏面電界層 2 4 をエッチング除去し、 p型 I n 0 0 1 G a 0 9 9 A s バッファ層 2 3 の一部を露出させる。 p型 I n G a P 裏面電界層 2 4 はエッチングストッパーとして機能し、 N H 4 O H : H 2 O 2 : H 2 O の溶液のエッチングにより p型 I n G a P 裏面電界層 2 4 が露出する。あるいは B C 1 3 、 S i C 1 4 等のエッチングガスを用いて R I E 法でエッチングしてもよい。さらに ハロゲン化水素系のエッチャント(H C 1 : H 2 O ,H C 1 : H 3 P O 4 ,H B r : H 2 O または H B r : H 3 P O 4 等)を用いて p型 I n G a P 裏面電界層 2 4 を選択的にエッチングする。このハロゲン化水素系のエッチャントによるエッチングでは p型 I n 0 0 1 G a 0 9 9 A s バッファ層 2 3 はエッチングストッパーとして機能し、 p型 I n 0 0 1 G a 0 9 9 A s バッファ層 2 3 が露出する。 p型 I n G a P 裏面電界層 2 4 のエッチングのためには p型裏面電界層 2 4 の上部にエッチング用マスクパターンをフォトリソグラフィー法で形成する方法を用いてもよい。あるいはフォトリソグラフィ法を用いずに、凹部側壁のサイドウォールを形成し、自己整合的にエッチングしてもよい。

[0033]

(e)次に裏面電極29用のAu-Zn膜をリフトオフ法を用いて所定部分にのみ真空蒸着する。p型InGaP裏面電界層24をエッチングする際に用いたフォトレジスト等をリフトオフ用のマスクパターンとして再び用いてもよい。Au-Zn膜を所定部分に形成後、Auメッキ膜を選択メッキ法(電解メッキ)によりAu-Zn膜の上部のみに堆積し裏面電極29を完成させる。

[0034]

上記の製造工程において、さらに、n型AlInP窓層27の上にリフトオフ法を用いてZnS膜およびMgF2膜をスパッタリングもしくは真空蒸着により堆積し反射防止膜を形成してもよい。本発明の第1の実施の形態に係る太陽電池は基板裏面に電極を形成していない。したがって図1に示す構造の太陽電極にカバーガラス装着後、精密な制御を用いなくてもセル裏面の研磨やエッチングによる除去が可能である。またセル裏面の除去後に裏面電極を形成する工程等のプロセスを必要としないため、軽量化のための工程が容易の構造であり、宇宙用の太陽電池として好適である。

[0035]

なお、基板裏面に電極を形成しても良い。 p型 G e に対する電極材料としては、インジウム(In)等、 n型 G e に対する電極材料としては、 A u - G e 等を用いることができる。この場合は、表面側にパターニングするフォトリソグラフィー工程を省略出来る利点がある。

[0036]

(第2の実施の形態)

図5は本発明の第2の実施の形態に係る多接合型太陽電池の模式的な断面図である。1つのpn接合のみを有したいわゆる単一接合型太陽電池の変換効率(発電効率)は、その半導体材料の禁制帯幅Egによって決まるある理論限界を持つ。このため、どのような半導体材料を用いても地上での太陽光照射条件下では、30%程度の変換効率(発電効率)が限界であろうということが判明している。したがって、単一接合型太陽電池よりも高い変換効率(発電効率)を得ることを目的として異なる波長特性を有した2個以上の太陽電池を積層した種々の多接合型太陽電池が考案されている。

[0037]

多接合型太陽電池の最も簡単なものが 2 接合(タンデム型)太陽電池である。 2 接合太陽電池は、光の入射してくる側の太陽電池(トップセル)と反対側の太陽電池(ボトムセル)の 2 つの太陽電池が重ねられた構成であり、一般にトップセルの半導体材料の禁制帯幅 E g_1 はボトムセルの半導体材料の禁制帯幅 E g_2 よりも大きく設定されている。トップセルで E g_1 よりも大きなエネルギーを持つ光子を吸収し、トップセルを透過してきた光の E g_2 と E g_1 の間のエネルギーを持つ光子をボトムセルで吸収させようとするためである。 E g_2 と E g_1 組み合わせを適当に選択することにより、高い変換効率(発電効率)を実現できる。

20

10

30

40

40

50

[0038]

図 5 に示すように本発明の第 2 の実施の形態に係る多接合型太陽電池層 2 は、厚さ 1 5 0 ~ 3 5 0 μ m程度で、 5 ~ 9 ° オフした(1 0 0)面の G e 基板 2 1 上に、厚さ 0 . 1 μ mの低温 G a A s バッファ層 2 2 を介して、厚さ 2 ~ 3 μ m、不純物密度 5 × 1 0 18 c m $^{-3}$ の p 型 I n $_{0..01}$ G a $_{0..99}$ A s バッファ層 2 3 を堆積 し、その上に、 I n $_{0..01}$ G a $_{0..99}$ A s ボトムセル 1 と、 I n G a P / A 1 G a A s トンネル接合層 2 と、 I n G a P トップセル 3 とを順次堆積した 2 接合太陽電池である。この 2 接合太陽電池は、トンネル接合を含めて、 p n 接合を 3 つ有することになる。

[0039]

[0040]

InGaP/AlGaAsトンネル接合層 2 は下部セル(In $_{0.01}$ Ga $_{0.99}$ Asボトムセル)1の最上層であるn型AlInP窓層 2 7の上部に形成された厚み15nm、不純物密度 5 × 1 $_{0.01}$ c $_{0.01}$ c $_{0.01}$ c $_{0.01}$ c $_{0.01}$ c $_{0.01}$ c $_{0.09}$ A $_$

[0041]

そして I n G a P / A 1 G a A s トンネル接合層 2 の上部には厚み 3 0 n m、 不純物密度 1 . 0 × 1 0 18 c m $^{-3}$ の p 型 A 1 I n P 裏面電界層 4 1、厚み 0 . 5 5 ~ 1 . 5 μ m、 不純物密度 1 . 5 × 1 0 17 c m $^{-3}$ の p 型 I n G a P ベース層 4 2 ; 厚み 5 0 μ m、 不純物密度 2 . 0 × 1 0 18 c m $^{-3}$ の n 型 I n G a P エミッタ層 4 3、および厚み 3 0 μ m、 不純物密度 2 . 0 × 1 0 18 c m $^{-3}$ の n 型 A 1 I n P 窓層 4 4 がこの順に堆積された I n G a P トップセル 3 が形成されている。この n 型 I n G a P エミッタ層 3 6 と p 型 I n G a P ベース層 3 5 とで第 3 の p n 接合が形成されている。この場合、 I n G a P 太陽電池層は比較的薄いため、格子定数に厳しい制限は要求されないが、 I n $_{0.496}$ G a $_{0.504}$ P の組成になるようにすることが望ましい。

[0042]

In GaPトップセル3の上部の一部にはオーミックコンタクト用の厚み 0.3μ mの n型 GaAsコンタクト層 4.5 が形成され、その上部には Au-Ge/Ni/Au膜およびその上の Au膜からなる表面電極 3.0 が形成されている。また、In GaPトップセル 3 及び In GaP/Al GaAsトンネル接合層 2 を貫通し、In $_{0.01}$ Ga $_{0.99}$ As ボトムセル 1 の一部、即ち、n型 Al In P窓層 2.7、n型 In $_{0.01}$ Ga $_{0.99}$ As エミッタ層 2.6 、p型 In $_{0.01}$ Ga $_{0.99}$ As ベース層 2.5 、p型 In GaP裏面電界層 2.4 をエッチング除去した凹部が形成され、この凹部の底部に露出した In $_{0.01}$ Ga $_{0.99}$ As バッファ層 2.3 の上に裏面電極(Au-Zn/Au)2.9 が配置されている。

[0043]

図 6 はボトムセルを G a A s 、トップセルを I n $_{0.48}$ G a $_{0.52}$ A s とする従来技術の 2 接合太陽電池と、図 5 に示した本発明の第 2 の実施の形態に係る 2 接合太陽電池の特性を比較する表である。図 6 に示すように、開放電圧 V_{0C} が 2 , 3 5 7 V から 2 . 3 8 9 V に増大している。これは、図 5 に示した本発明の第 2 の実施の形態に係る 2 接合太陽電池の構造とすることで、ミスフィット転位が減少したためであると考えることが出来る。

[0044]

また、 In_{0.01} Ga_{0.99} AsはGaAsより禁制帯幅Egが小さいため、 2接合太陽電池

においては、トップセルの材料の選択の自由度が向上し、実質的な発電に寄与できる波長スペクトル帯域を増大でき、高い変換効率(発電効率)を実現できる。このため、図 6 に示すように、反射防止膜を形成した場合の変換効率(発電効率) は、 2.7.3.1% から 3.0.9.0% に増大している。さらに、図 5 に示した本発明の第 2 の実施の形態に係る 2 接合太陽電池の構造とすることで、短絡電流 J_{SC} は、 1.3.7.3 m A / c m 2 から 1.5.2 0 m A / c m 2 に増大し、曲線因子(フィルファクタ)は 8.4.4% から 8.5.1% に増大していることが分かる。

[0045]

また、本発明の第2の実施の形態に係る太陽電池はGe基板21を用いているので、放射線照射による基板の高抵抗化の問題も生じない。さらにGe基板21の裏面には裏面電極がないため、太陽電池完成後裏面の加工が自由にできる。したがってメカニカル積層型太陽電池を構成せず、単体で用いた場合は、Ge基板21の裏面の研磨等により軽量化も容易に出来る。つまり、本発明の第2の実施の形態に係る太陽電池は耐放射線特性が良好であり、かつ軽量にできるため、人工衛星搭載等の宇宙用途に好適である。

[0046]

(その他の実施の形態)

上記のように、本発明は第1及び第2の実施の形態によって記載したが、この開示の一部をなす論述及び図面はこの発明を限定するものであると理解すべきではない。この開示から当業者には様々な代替実施の形態、実施例及び運用技術が明らかとなろう。

[0047]

本発明の第 2 の実施の形態では p n 接合を 3 つ有する多接合型太陽電池について述べたが、 I n G a P / I n G a A s 2 接合型(タンデム型)太陽電池と他の太陽電池をさらに重ねた p n 接合を 5 つ以上有する多接合太陽電池においても本発明は有効であることは明らかである。

[0048]

たとえば図7に示すようにp型Ge基板51の上にn型Ge層52をエピタキシャル成長し、第4のpn接合を形成し、基板側セル5を構成してもよい。基板側セル5の上にはn 型低温バッファ層53を介してn **型In_{0.01}Ga_{0.99}As層54が形成されている。n ***型In_{0.01}Ga_{0.99}As層54の上にはp **型In_{0.01}Ga_{0.99}As層55が形成され、n ***型In_{0.01}Ga_{0.99}As層55とで基板側トンネル接合(第5のpn接合)4が形成されている。そしてこのp **型In_{0.01}Ga_{0.99}As層55の上にボトムセル1のp型InGaP裏面電界層24が形成され、In_{0.01}Ga_{0.99}Asボトムセル1と、InGaP/A1GaAsトンネル接合層2と、InGaA1Pトップセル3とを順次堆積した3接合太陽電池である。この3接合太陽電池は、2つのトンネル接合を含めて、pn接合を5つ有することになる。

[0049]

[0050]

In Ga P トップセル 3 の上部の一部にはオーミックコンタクト用の n 型 I n Ga A s コンタクト層 4 5 が形成され、その上部には A u - Ge / N i / A u 膜およびその上の A u 膜からなる表面電極 3 0 が形成されている。また、 p 型 G e 基板 5 1 の裏面に裏面電極 (Au - Z n / Au) 2 9 が配置されている。

[0051]

20

30

図 7 に示すように、 3 接合太陽電池においては、第 1 及び第 2 の実施の形態と同様に、ミスフィット転位が減少しているので、高い開放電圧 Vocがを得ることが出来る。

[0052]

また、 $In_{0.01}Ga_{0.99}AsはGaAsより禁制帯幅Egが小さいため、多接合型太陽電池においては、基板側セル <math>5$ 、 $In_{0.01}Ga_{0.99}Asボトムセル <math>1$ 、InGaAlPhyプセル <math>3 と順次禁制帯幅Egが広くなるように、構成材料の選択の自由度が向上し、また、実質的な発電に寄与できる波長スペクトル帯域を増大できる。従って、より高い変換効率(発電効率)を実現できる。

[0053]

このように、本発明はここでは記載していない様々な実施の形態等を含むことは勿論である。したがって、本発明の技術的範囲は上記の説明から妥当な特許請求の範囲に係る発明 特定事項によってのみ定められるものである。

[0054]

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、安価で機械的強度が強く、且つ変換効率の高い太陽電池が提供できる。

[0055]

また、本発明によれば、安価で機械的強度が強く、且つ変換効率の高い多接合型太陽電池が作製できる。このタンデム接合では順に禁制帯幅 Egが大きくなる組み合わせを容易に選ぶことができる。

[0056]

さらに、本発明によれば安価なGe基板を用いたヘテロエピタキシャル成長において、ヘテロエピタキシャル成長層と基板との界面における結晶欠陥や界面近傍での高抵抗層の生成が回避された太陽電池の製造方法を提供することが出来る。が容易となる。

[0057]

さらに、本発明によれば、安価かつ高変換効率の太陽電池の設計およびその製造が容易となる。

【図面の簡単な説明】

- 【図1】本発明の第1の実施の形態に係る単一接合型In_{0.01} G a_{0.99} A s 太陽電池の構造を示す模式的な断面図である。
- 【図2】従来技術に係るG a A s 太陽電池および本発明のI $n_{0.01}$ G $a_{0.99}$ A s 太陽電池の表面モフォロジーの比較を示す図である。
- 【図3】従来技術に係るGaAs太陽電池および本発明のIn_{0.01}Ga_{0.99}As太陽電池の分光感度特性の比較を示す図である。
- 【図4】従来技術に係るGaAs太陽電池および本発明のIn_{0.01}Ga_{0.99}As太陽電池の電流電圧特性の比較を示す図である。
- 【図5】本発明の第2の実施の形態に係る多接合型太陽電池の構造を示す模式的な断面図である。
- 【図 6 】従来技術に係る多接合型太陽電池と本発明の第 2 の実施の形態に係る多接合型太陽電池の特性を比較する図である。
- 【図7】本発明の他の実施の形態に係る3接合型太陽電池の構造を示す模式的な断面図で ある。
- 【図8】従来技術に係る単一接合型太陽電池の構造を示す模式的な断面図である。

【符号の説明】

- 1 ボトムセル
- 2 トンネル接合層(上側トンネル接合層)
- 3 トップセル
- 4 基板側トンネル接合層
- 5 基板側セル
- 13 p型GaAsバッファ層

20

30

50

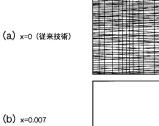
20

- 14,24 p型InGaP裏面電界層
- 15 p型GaAsベース層
- 16 n型GaAsエミッタ層
- 18,45 n型GaAsコンタクト層
- 2 1 G e 基板
- 2 2 低温GaAsバッファ層
- 23 p型In_{0.01}Ga_{0.99}Asバッファ層
- 25 p型In_{0.01}Ga_{0.99}Asベース層(第1のIn_xGa_{1-x}As層)
- 2 6 n型In_{0.01}Ga_{0.99}Asエミッタ層(第2のIn_xGa_{1.x}As層)
- 27,44 n型AlInP窓層
- 28 n型In_{0.01}Ga_{0.99}Asコンタクト層
- 29 裏面電極
- 30 表面電極
- 3 1 n⁺⁺ I n G a P 層
- 3 2 p⁺⁺ A 1 G a A s 層
- 41 p型AllInP裏面電界層
- 42 p型InGaPベース層
- 43 n型InGaPエミッタ層
- 5 2 n型Ge層
- 53 n⁺ 型低温GaAsバッファ層
- 5 4 n⁺⁺ I n_{0.01} G a_{0.99} A s 層
- 5 5 p ^{+ +} I n_{0.01} G a_{0.99} A s 層

【図1】

30 _28 n-InGaAs n-Al InP n-InGaAs -26 -25 p-InGaAs 24 -29 p-InGaAs <mark>-23</mark> GaAs ~22 Ce基板 21

【図2】







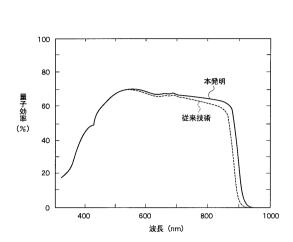
- 22: 低温GaAsバッファ層
- 23: p型In_{0.01}Ga_{0.99}Asバッファ層
- 24: p型InGaP裏面電界層
- 25: p型In_{0.01}Ga_{0.99}Asベース層
- 26: n型In_{0.01}Ga_{0.99}Asエミッタ層
- 27: n型AllnP窓層
- 28: n型In_{0.01}Ga_{0.99}Asコンタクト層
- 29: 裏面電極
- 30: 表面電極

(d) x=0.014

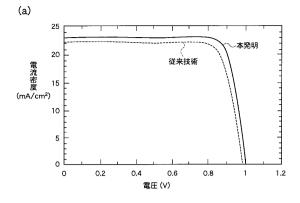


(e) x=0.02

【図3】



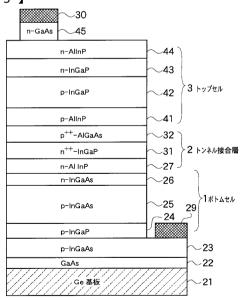
【図4】



(b)

		従来技術	本発明
開放電圧	Voc(V)	0.983	0.997
短絡電流	Jsc(mA/cm ²)	22.12	23.01
曲線因子(フィル・ファクタ)	FF(%)	80.9	83.3
変換効率	η(%)	17.58	19.10

【図5】



【図6】

		従来技術	本発明
ボトムセル		GaAs	In _{0.01} Ga _{0.99} As
トップセル		In _{0.48} Ga _{0.52} P	In _{0.49} Ga _{0.51} P
開放電圧	Voc(V)	2.357	2.389
短絡電流	Jsc(mA/cm²)	13.73	15.20
曲線因子(フィル・ファクタ)	FF(%)	84.4	85.1
変換効率	η(%)	27.31	30.90

22: 低温GaAsバッファ層

23: p型In_{0.01}Ga_{0.99}Asパッファ層

24: p型InGaP裏面電界層

25: p型In_{0.01}Ga_{0.99}Asベース層

26: n型In_{0.01}Ga_{0.99}Asエミッタ層

27: n型AllnP窓層

29: 裏面電極

31: n⁺⁺-InGaP層

32: p⁺⁺-AlGaAs層

41:p型AlInP裏面電界層

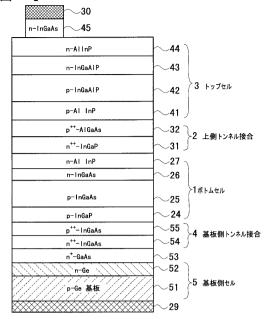
42: p型InGaPベ-ス層

43: n型InGaPエミッタ層

44: n型AlinP窓層 45: n型GaAsコンタクト層

30: 表面電極

【図7】



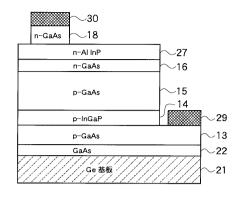
| 23: p型In_{0.01}Ga_{0.99}Asバッファ暦 | 31: n⁺⁻InGaP暦 | 52: n型Ge暦 | 24: p型InGaP奏面電界暦 | 32: p⁺⁻AlGaAs暦 | 53: 低温GaAsパッファ暦 | 25: p型In_{0.01}Ga_{0.99}As不足暦 | 41: p型AlInP裏面電界暦 54: n⁺⁻In_{0.01}Ga_{0.99}As暦 | 26: n型In_{0.01}Ga_{0.99}As下まッタ | 42: p型InGaPベ-ス暦 | 55: p⁺⁻In_{0.01}Ga_{0.99}As暦

 27: n型AIInP窓層
 43: n型InGaPエミッタ層

 29: 裏面電極
 44: n型AIInP窓層

 30: 表面電極
 45: n型GaAsコンタクト層

【図8】



- 13: p型GaAsバッファ層
- 14: p型InGaP裏面電界層
- 15: p型GaAsベース層
- 16: n型GaAsエミッタ層
- 18: n型GaAsコンタクト層
- 22: 低温GaAsバッファ層
- 27: n型AllnP窓層
- 29: 裏面電極
- 30: 表面電極

フロントページの続き

(72)発明者 池田 英治

埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号株式会社ジャパンエナジー中央研究所内

審査官 柏崎 康司

(56)参考文献 特開平07-231108(JP,A)

特開平04-137768(JP,A)

特開昭58-127386(JP,A)

特開昭58-119676(JP,A)

特開昭56-112764(JP,A)

実開平03-020454(JP,U)

(58)調査した分野(Int.CI.⁷, DB名)

H01L 31/04