

平本 昌宏

自然科学研究機構分子科学研究所 分子スケールナノサイエンスセンター
ナノ分子科学研究部門 教授

有機太陽電池のためのバンドギャップサイエンス

§1. 研究実施の概要

本研究のねらいは、有機半導体のバンドギャップサイエンスを確立、すなわち、イレブンナイン高純度化、ドーピングによる pn 制御、内蔵電界形成、オーミック接合形成、半導体パラメータ精密制御、等のサイエンスをシリコン無機半導体のレベルまで引き上げ、さらに、励起子、無機/有機ヘテロ接合のサイエンスと組み合わせて、シングルセルで効率 15% の有機薄膜太陽電池を目指すことである。

H22 年度の研究成果のエッセンスを述べる。(1) ドーパントとしてモリブデン酸化物(MoO_3)を用いて、フラーレン(C_{60})を p 型化することに世界で初めて成功した。(2) pn ホモ接合を有する単独 C_{60} 薄膜セルの作製に成功した。(3) C_{60} :オリゴチオフェンの共蒸着膜のドーピングによる pn 制御を行い、p 型、intrinsic 型、n 型の 3 種の薄膜が作製できた。(4) 無機/有機($p\text{-Cu}_2\text{O}/\text{C}_{60}$)ハイブリッドセルにおいて、理想因子 1 のダイオード特性を得ることに成功した。(5) 1000 nm に達する近赤外に吸収感度を有する新しい有機半導体の合成し、セル試作ができた。

基礎科学的な研究成果が蓄積し始めており、来年度は、今年度の成果を実セルに適用していくことで、10%以上の効率を目指す。

§ 2. 研究実施体制

(1)「平本」グループ(自然科学研究機構 分子科学研究所)

- ① 研究分担グループ長: 平本昌宏(自然科学研究機構 分子科学研究所、教授)
- ② 研究項目
 - ・ フラーレン(C_{60})を p 型化できるドーパントの発見
 - ・ pn ホモ接合を有する C_{60} 太陽電池
 - ・ 共蒸着膜の pn 制御
 - ・ 有機半導体の純度評価方法の確立

(2)「伊崎」グループ(国立大学法人 豊橋技術科学大学)

① 研究分担グループ長:伊崎昌伸 (豊橋技術科学大学大学院工学研究科、教授)

② 研究項目

- ・ 有機半導体層の構造ならびに物性制御技術の確立
- ・ ヘテロサイエンスによる有機半導体/無機半導体ハイブリッド太陽電池の創出

(3)「吉田」グループ(産業技術総合研究所)

① 研究分担グループ長:吉田郵司 (産業技術総合研究所、研究チーム長)

② 研究項目

- ・ 長波長域に吸収を有する新しい有機半導体の合成・特性評価

§3. 研究実施内容

(1) フラーレン(C₆₀)のpn制御

セブンナイン(99.99999%, 7N)C₆₀を、グローブボックス内蔵蒸着装置によって、ITO基板上に堆積し、大気にさらさず、ケルビン法によりフェルミレベル(E_F)を測定した。MoO₃を共蒸着によってドーピングした。

ノンドーピング C₆₀の E_Fは 4.6 eV にあり、バンドキャップ中央より上で、やや n 型性を示す。

MoO₃を 3000 ppmドーピングすると、E_Fは大きくプラスシフトして価電子帯(6.4 eV)に近づき、5.88

eVとなり、p型化することが分った(図1)。p型化を光起電力特性からも確認した。

図2のドーピング機構を考えている。基底状態で CT 錯体(C₆₀⁺--MoO₃)が形成される。室温の熱エネルギーで C₆₀上のプラス電荷は、MoO₃イオンから解放され、価電子帯を自由に動けるようになり、E_Fがプラスシフトし p型化する。

p型 C₆₀の形成は、世界初の成果である。(原著論文3および新聞報道)

(2) pnホモ接合を有するC₆₀太陽電池

pnホモ接合を持つ C₆₀単独薄膜セルの作製に成功した。p型化には MoO₃を、n型化には Caを共蒸着ドーピングした。Caドーピングによる n型化は、p型化(図2)の裏返しの機構となる。

図3にセル構造を示す。接合位置が、ITO電極寄り、中央、Ag電極寄りの、3つのセルを作製した。ITO電極から光照射すると

(図4左)、ITO寄り(緑線)では C₆₀の吸収(黒線)と一致した波長域で、中央(青線)では吸収の端で、Ag寄り(赤線)では、さらに吸収の小さい長波長域で光電流が生じている。これは、接合が、光照射ITO電極より遠ざかるにつれて、光電流の生じない領域(デッドレイヤー)が接合の前に広がってくることを意味している(マスキング効果)。一方、Ag電極から光照射すると(図4右)、逆の順序と

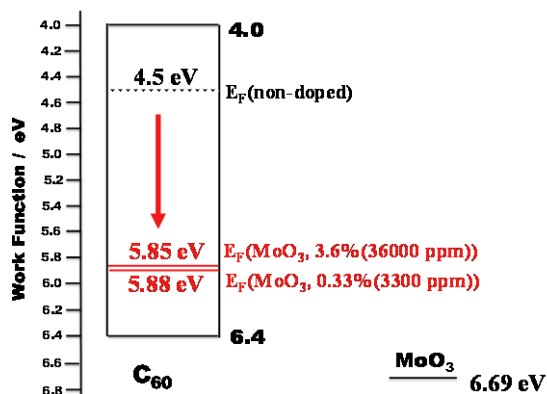


図1 MoO₃ドーピングによるC₆₀薄膜のフェルミレベル(E_F)のプラスシフト

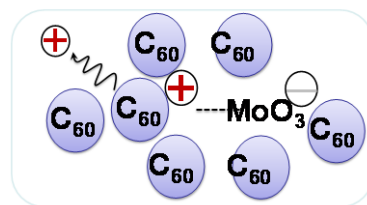


図2 MoO₃ドーピング機構

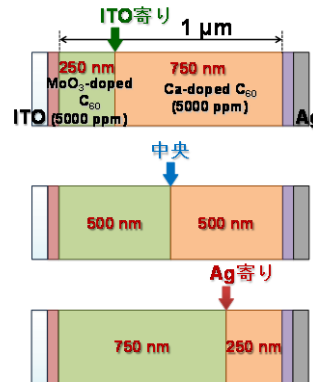


図3 接合位置の異なるC₆₀セル

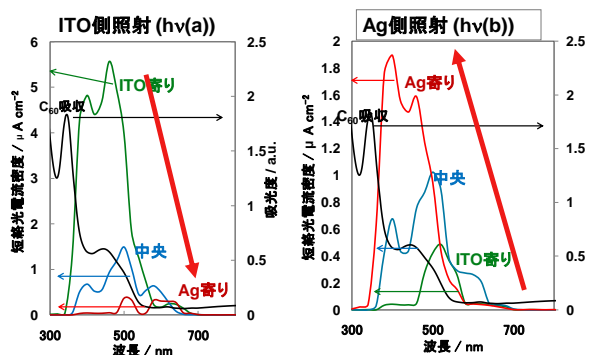


図4 アクションスペクトル。接合位置によってスペクトル形状が敏感に変化。

なり、接合が光照射 Ag 電極に近づくほどデッドレイヤーが消失していることを意味する。

以上の結果は、光電流が生じる活性領域が、 MoO_3 -Ca-dope 接合と一緒に動くことを示している。すなわち、pn ホモ接合(図5)が、単独 C_{60} 薄膜中に形成できていると結論できる。これは、有機太陽電池の内蔵電界設計の基礎となる成果である。

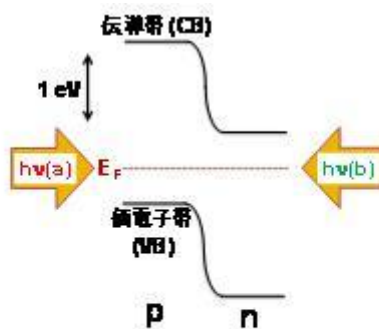


図5 C_{60} 単独薄膜のpn ホモ接合のエネルギー構造。
 E_F 、CB、VB位置関係は実験に基づく。

(3) 共蒸着膜の pn 制御

ドーピングによる共蒸着膜の pn 制御は、高効率有機薄膜太陽電池の実現に不可欠である。今回、 C_{60} :6T(オリゴチオフェン)共蒸着膜(開放端電圧 0.9 V)に MoO_3 ドープを行い、p 型、n 型、intrinsic 型の共蒸着膜作製に成功した。

C_{60} :6T 共蒸着膜に、 MoO_3 を3元蒸着でドーピングした。70 ppm の極微量をドーピングできる精密なレート制御技術確立した。ITO(仕事関数:4.7 eV)と MoO_3 (6.7 eV)でサンドイッチしたセルを作製し、ITO 側から光照射して作用スペクトルを測定した(図6)。

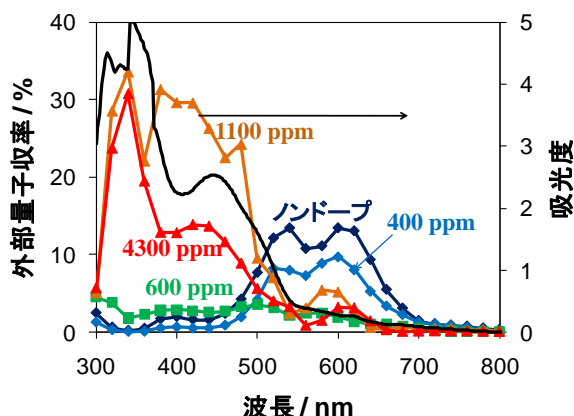


図6 C_{60} :6T共蒸着膜セルの作用スペクトル

ノドープと 400 ppm- MoO_3 ドープでは、 C_{60} :6T セルの吸収(黒線)の端で光電流が生じており(マスキング効果)、活性領域は光照射側と反対の MoO_3 電極側にある。

これは MoO_3 側に n 型ショットキー接合が出来ていることを意味する。600 ppm ドープでは、n 型性が補償され、共蒸着膜バルク全域が活性領域となり、絶縁体的(intrinsic)であることが分った。1100、4300 ppm ドープでは、作用スペクトルは C_{60} :6T セルの吸収域に一致し、活性領域は ITO 電極側にある。これは、ITO 側に p 型ショットキー接合が出来ていることを意味する。

以上のように、p 型、i(intrinsic)型、n 型のエネルギー構造を持つ共蒸着膜を作製できた。今後、pn ホモ接合や pin ホモ接合へ展開し、効率 10% 越えを目指す。

(4) 有機/無機ハイブリッド太陽電池

エネルギー構造が既知の無機半導体と未解明の有機半導体を、結晶構造制御を精密に制御しながら接合して、無機半導体と有機半導体の違いを明らかにし、有機/無機ハイブリッド太陽電池を作製することを目標に検討した。

$p\text{-Cu}_2\text{O}(E_g=2.1\text{eV})/\text{C}_{60}$ ダイオードにおいて最も印象的な結果が得られた。 C_{60} の成膜速度により整流性が変化し、 0.25 A/s において理想因子がほぼ1の整流性が得られた(図7)。 C_{60} 薄膜は(111)面が出ているナノ粒子の集合体であるが、理想因子1の場合は、粒子全部が(111)の一方に揃っていることが分った。高速成膜(1 A/s)では、ナノ粒子がランダム方向に混ざっており、理想因子は非常に悪く約8であった。

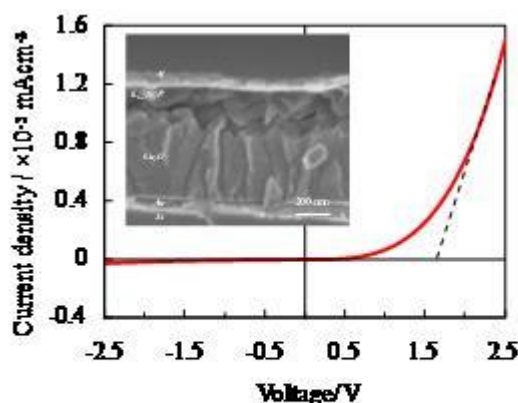


図7 $p\text{-Cu}_2\text{O}/\text{C}_{60}$ ダイオードの断面FE-SEM像と整流特性

以上のように、有機薄膜の構造を精密に制御すると、これまでに例のない高性能の有機/無機ダイオードが作製でき、今後、高変換効率が得られると期待できる。また本成果は、有機太陽電池に必ず存在する、 $\text{MoO}_3/\text{C}_{60}$ などの無機/有機接合(平本 G 内容(1)(2)(3))の設計最適化に利用できる。

(5) 近赤外に感度をもつ有機半導体開発

有機半導体のバンドチューニングを合成技術によって行い、近赤外吸収を持つ新しい有機半導体によるセル開発を行った。本年度は、新しいドナー性有機半導体材料の HOMO、LUMO エネルギー位置を以下の戦略で設計した。

- ① アクセプター性有機半導体を C_{60} に固定。
- ② HOMO-LUMO ギャップを縮めて吸収端を長波長化。
- ③ LUMO 位置を C_{60} の 4.5 eV より少し浅い $4.0\text{-}4.2\text{ eV}$ に設定。
- ④ HOMO 位置を可能な限り深くする。

この戦略に沿って、含窒素ヘテロ環であるベンゾビス(チアジアゾール)骨格(BBT)(図8、化学構造の色付き部分)を持つ分子を合成した。 1000 nm を超える吸収をもつことが確認され、設計通りの分子が合成でき、 C_{60} との pn 接合型太陽電池を作成した結果、整流性と比較的大きな光電流が観測できた(図8)。今後、このような高性能有機半導体を平本 G に提供し、高効率セルに展開する。

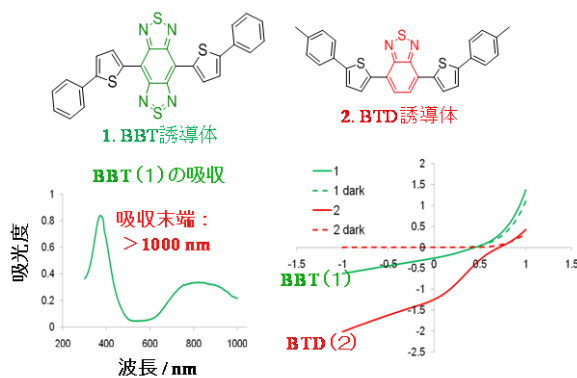


図8 近赤外吸収有機半導体

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

- 1) Masahiro Hiramoto and Hiroki Shiokawa, “One Month Continuous Operation of Organic p-i-n Solar Cells Covered with a Zinc Oxide Protection Layer”, *Appl. Phys. Express*, **3**, 082301 (2010).
- 2) Masahiro Hiramoto, Keitaro Kitada, Kai Iketaki, and Toshihiko Kaji, “Near Infrared Light Driven Organic p-i-n Solar Cells Incorporating Phthalocyanine J-aggregate”, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 023302 (2011).
- 3) Masayuki Kubo, Kai Iketaki, Toshihiko Kaji, and Masahiro Hiramoto, “Conduction-type Control of Fullerene Films from n-type to p-type by Molybdenum Oxide Doping”, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 073311 (2011).
- 4) Kai Iketaki, Toshihiko Kaji, Satoru Nakao, and Masahiro Hiramoto, “Structural studies of the codeposited i-layer of ZnPc:C₆₀ p-i-n solar cells”, *Phys. Status Solidi C*, **8**, 637-639 (2011).

(4-2) 知財出願

- ① 平成22年度特許出願件数(国内 0件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 0件)