

「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出」
平成 21 年度採択研究代表者

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・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% の有機太陽電池を目指すことである。

これまでに、研究代表者は、結晶成長昇華精製法によってセブンナイン(99.99999%, 7N)まで高純度化したフラレーン(C₆₀)とフタロシアニン(H₂Pc)共蒸着層を有する p-i-n 接合有機固体太陽電池において、世界最高の変換効率 5.3%、20 mA/cm² に近い短絡光電流を観測した。この成果は、可視領域の太陽光をほぼ 100% 吸収利用できる、これまでに到底考えることもできなかった厚さの、1ミクロンの共蒸着層膜厚を、曲線因子の低下なしにセルに組み込むことができたため達成された。世界的に 100 nm を越えた厚さのバルクヘテロ接合を利用できた報告はない(平本、化学と工業, 63,131(2010)参照)。

以上の結果は、有機半導体においても、無機半導体のシリコンと同じような、超高純度化、さらには、ドーピングによる pn 制御につながるような、バンドギャップサイエンスを確立することが、死活的に重要であることを示している。

H21 年度は、以上のコンセプトに基づいて、平本 G では、フラレーン(C₆₀)を n 型化できるドーパントの探索を行い、水素が n 型性ドーパントとして効果的であることを明らかにした。また、結晶析出昇華精製で超高純度化したメタルフリーフタロシアニン(H₂Pc)に対する Hall 効果測定に成功し、H₂Pc も 7N の純度を持つことを電気測定によって示す結果を得た。なお、C₆₀:H₂Pc 共蒸着膜のナノ構造の解明も行い、フタロシアニンによるホール輸送ハイウェー構造が形成されていることを

突き止めた。また、伊崎 G では、無機/有機ヘテロ接合のバンドギャップサイエンスの確立のために、無機半導体に組み合わせる有機半導体用新規蒸着装置を立ち上げ、吉田 G では、励起子サイエンスの確立のために必要な、熱刺激電流測定装置(TSC)の導入に向けて予備測定を実施した。

今後、バンドギャップサイエンスの推進によって、中間報告時に10%以上の効率を目標に、研究を推進する。

§ 2. 研究実施体制

(1)「平本」グループ

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

- 1) フラーレン(C₆₀)を n 型化できるドーパントの探索
- 2) 有機半導体に対する Hall 効果測定技術の確立

(2)「伊崎」グループ

①研究分担グループ長:伊崎 昌伸(豊橋技術科学大学、教授)

②研究項目

- 1) 有機/無機ヘテロ界面のバンドギャップサイエンスのための有機太陽電池作製技術確立

(3)「吉田」グループ

①研究分担グループ長:吉田 郵司(独立行政法人産業技術総合研究所、研究チーム長)

②研究項目

- 1) 有機・無機半導体の界面の励起子解離の挙動の解明及び、有機分子の双極子モーメント能に注目した、新たな高効率電荷分離機構の検討
- 2) 熱刺激電流(TSC)による有機半導体純度決定

§ 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

(A) 平本グループ(バンドギャップサイエンス)

(1) フラーレン(C₆₀)を n 型化できるドーパントの探索

H₂Pc:C₆₀ 共蒸着膜を、水素(H₂)導入下蒸着することで、水素ドーピングの効果を検討した。ITO/ H₂Pc:C₆₀ (400 nm, 1:1)/Al 構造のサンドイッチセルにおいて、1 x 10⁻⁴ Torr の H₂ 導入下、蒸着を行うことで、開放端電圧が 0.3 V から 0.5V に、短絡光電流が 2 mA/cm² から 5 mA/cm²

に、ほぼ2倍となり、水素ドーピングの効果がはっきり現れた。短絡光電流の量子収率は、 C_{60} の吸収領域(400-500 nm)で4倍(5%から 20%)、 H_2Pc の吸収領域(550-750 nm)で2倍(15%から 30%)となった。以上の効果は、真性半導体に近いセブンナイン(7N) C_{60} が、 H_2 ドーピングによってn型化し、そのフェルミレベルがマイナスシフトした結果、セルの内蔵電界が増大したとして合理的に説明できた。これは、極微量ドーピングによるpn制御が有機半導体においても基本的可能であることを示唆している。今後、Hall効果測定によって、 H_2 ドーピングによるドナー濃度の増大量の定量的測定を行い、有機半導体における極微量ドーピング技術の確立に展開する。

(2) 有機半導体に対する Hall 効果測定技術の確立

メタルフリーフタロシアニン(H_2Pc)の単結晶(図 A-1)析出を3回行い超高純度化した。この超高純度サンプルを用いて、1ミクロン厚の H_2Pc 蒸着膜を作製し、van der Pauw 形に Au 電極を取付け(図 A-2)、大気下、最大磁場0.4 Tにて、ACホール効果測定が可能かどうか検討した。購入予定の AC ホール効果測定装置(東陽テクニカ(製)、Resitest 型)を用いた。

かなり再現の良い結果が得られ、有機半導体にホール効果測定が可能であることの、確かな手応えを得ることができた。再現の良いホール効果測定は、有機半導体としてはこれまでに例がないと考えられる。 H_2Pc のキャリアタイプはp型、正孔移動度: $0.25 \text{ cm}^2/Vs$ 、キャリア濃度(n_h): $4.5 \times 10^{13} /\text{cm}^3$ の値が得られた。正孔移動度は、有機半導体の蒸着膜としては妥当な値が得られている。 $10^{13} /\text{cm}^3$ というキャリア濃度は非常に小さく、本方法で作製した H_2Pc 薄膜が、7N以上の超高純度であることを示唆している。今後の研究において、ホール効果測定が、有機半導体の純度評価や、ドーピングの影響評価に強力な武器となると考えている。

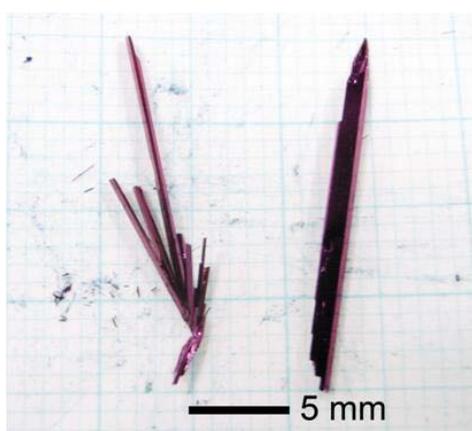


図 A-1 H_2Pc 単結晶

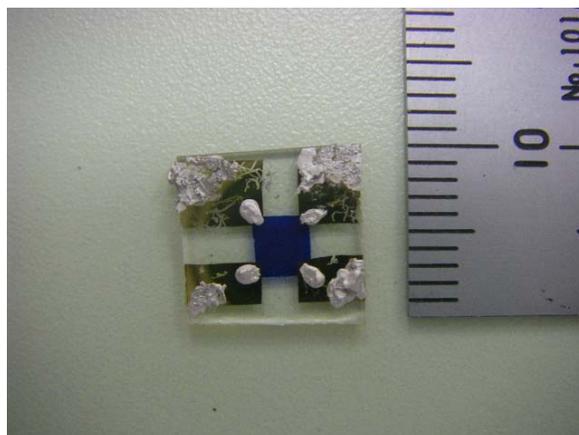


図 A-2 Hall 効果測定サンプル

(B) 伊崎グループ(有機/無機ヘテロ界面のバンドギャップサイエンス)

本研究では、有機太陽電池を構成する有機半導体層と透明電極などを構成する無機半導体層のヘテロ界面について界面平坦性、結合様式、無機半導体のバンドギャップや仕事関数などのパラメータと、有機太陽電池の整流性(内蔵電界、理想因子など)や太陽電池特性との相関と物

理的意味を明らかにすることによって、ヘテロ界面のバンドギャップサイエンスを確立すると共に、ハイブリッド太陽電池への展開への指針を明らかにすることを目的とする。

平成21年度については、次年度から上記研究を遂行するために、バルクヘテロ型太陽電池を形成するための共蒸着装置(図 B-1)を新規に導入した。バルクヘテロ型有機太陽電池を形成するためには、装置条件、製膜条件、各相蒸着量と膜厚などの多くのパラメータの最適化が必要であることから、共蒸着法によるバルクヘテロ太陽電池に関して集積した技術を有する平本グループと密接に連携し、形成技術の確立を開始した。



図 B-1 新規導入した共蒸着装置

(C) 吉田グループ(励起子サイエンス)

本年度は、励起子サイエンスの確立を目指して、励起子解離挙動の解明および新規電荷分離機構の導入に向けた双極子を有する候補材料の予備的検討を行った。

まず、候補材料の一つである巨大表面電位効果を示すアルミキノリノール錯体(Alq3)は、有機ELにおいて電子注入バッファー層として用いられており、太陽電池では逆に励起子ブロック層および電子収集バッファー層として期待される。しかしながら、標準的に用いられるBCPに比べて励起子ブロック層としての性能が劣っていることが先行研究において確認されている。励起子分離界面への直接挿入で無いので当該効果に関しては未だ検討の余地があるが、フッ素系材料など他の材料系を優先的に検討すべきであると考えている。

電荷分離界面で生じた電荷の挙動を明らかにする手法として、次年度に「熱刺激電流測定装置(TSC)」の導入を検討しているが、今年度は事前にデモ測定を実施した。今回の測定対象として、n型有機半導体であるフラーレンの電荷、特に薄膜中のトラップ電荷の精密測定を行った。当該研究の研究項目にも挙げられている「高純度化」

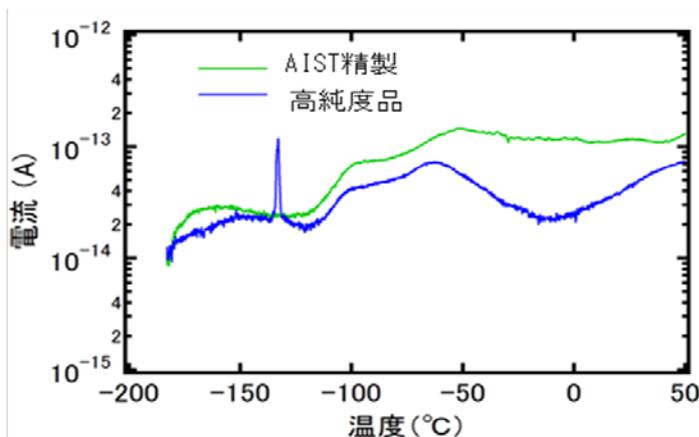


図 C-1 高純度フラーレンおよび AIST 精製フラーレン薄膜の TSC 測定結果。

に着目し、当方で購入品を精製したものと、高純度品とを比較した。図 C-1に示す様に、薄膜内部に蓄積されたトラップ電荷量に差が出ており、高純度品でそのトラップ電荷密度が $3.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、産総研精製品で $6.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ であった。この様に、純度に依存した電荷密度の微妙な変化をも検出することが可能であることが確認できた。また、太陽電池特性に影響を及ぼす薄膜中の電荷トラップ、即ち欠陥、不純物などの定量化が可能であることを明らかにした。