

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：63903

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25286044

研究課題名(和文) 共蒸着膜のpn制御による15%効率有機タンデム太陽電池の開発

研究課題名(英文) Development of organic tandem solar cells showing 15% efficiency by the pn-control of co-deposited films

研究代表者

平本 昌宏 (HIRAMOTO, MASAHIRO)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・教授

研究者番号：20208854

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：超高速ホール、電子移動度有機半導体のキャリアハイウェー単結晶積層膜を作製した。光生成キャリアを、約1ミリメートルの距離で、横方向に取り出すことに成功した。ホール・電子ハイウェーを組み合わせた、新しいタイプのタンデムセルである、超バルクヘテロ接合セルの動作を実証した。ドーピング有機単結晶の作製とホール効果測定に世界で初めて成功した。以上の成果は、高性能の有機単結晶太陽電池などの有機単結晶デバイスという新しい分野を創造するものである。

研究成果の概要(英文)：Carrier highway films, i.e., single crystalline films of high hole-mobility organic semiconductor and a high electron-mobility organic semiconductor were fabricated. Lateral extraction of photogenerated holes and electrons of the order of 1 mm was demonstrated in the hole and electron highway. Operation of super-bulkheterojunction cells combining the hole and electron highway, which can be regarded as a new type of organic tandem solar cell, was demonstrated. Hall effect measurements of the doped organic single crystals were succeeded for the first time. The present results have the meaning of dawn of organic single crystal electronics such as high performance organic single crystal solar cells.

研究分野：有機薄膜太陽電池

キーワード：有機太陽電池 キャリアハイウェー 超バルクヘテロ接合 ドーピング有機単結晶 ホール効果

1. 研究開始当初の背景

(1) 共蒸着混合層

有機薄膜太陽電池では、ドナー性の有機半導体分子とアクセプター性の有機半導体分子とのD/A異種分子接触による電荷移動を利用して、励起子を自由な電子とホールに分離して、光電流を発生している。現在の低分子系有機薄膜太陽電池は、共蒸着混合接合(バルクヘテロ接合)(図1)すなわち、2種の有機半導体を共蒸着によって混合し、共蒸着混合層全体に異種分子接触が存在するようにして、全体が活性層で、かつ、太陽光全てを吸収できる数百nmの厚い膜を作製するという概念によって作製されている。これは、研究代表者が世界に先駆けて提案し、現在の有機薄膜太陽電池の基本となっている。[M. Hiramoto, et al., *J. Appl. Phys.*, **72**, 3781 (1992).]

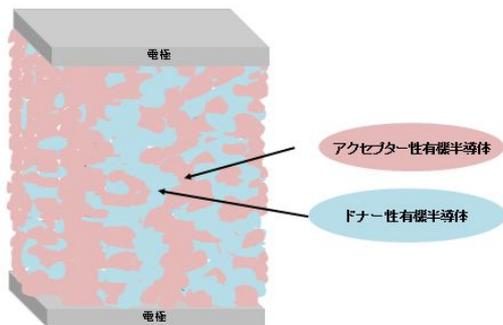


図1 共蒸着混合層

(2) 有機半導体のpn制御

有機半導体もシリコンと同様の半導体であるので、ドーピングによるpn制御(伝導タイプ制御)が、デバイス作製に決定的に重要である。研究代表者は、代表的な有機半導体のほとんどについて、pn制御できることを示し、共蒸着膜中に、タンデムセルをドーピングのみによって作り込むことに成功していた。また、ppmレベルのドーピング効果の本質に迫るには、分子の配列がはっきりと分かっている有機単結晶にドーピングして、その性質を研究することが必要不可欠であるが、有機単結晶へのドーピングは誰も行っていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、有機薄膜太陽電池において、タンデムセルを作製して高効率を目指した。研究の結果、超高速キャリア移動度を示す有機半導体単結晶薄膜を用いた、全く新しい原理に基づくタンデムセルである、「超バルクヘテロ接合」のコンセプトにたどりつき、これを実証した。同時に、この単結晶タンデムセルの構成要素となる、ドーピング有機単結晶の作製とホール効果による評価を行った。

3. 研究の方法

超バルクヘテロ接合では、超高速ホール移動度有機半導体(C8-BTBT, 図3(a))と超高速電子移動度有機半導体(PTCDI-C8, 図3(b))を用いた。サファイア基板の上にヘテロエピタキシャル成長させ、それぞれの単結晶薄膜および交互積層膜を得た。単結晶薄膜であることを、低角X線回折によって確認した。電子の飛程(横取り出し距離)を、金属電極間の距離を変化させることによって測定した。

ルブレン分子を1秒当たり1000分の1ナノメートルの低速で蒸着して、ルブレン単結晶基板の上に結晶成長させ(ホモエピタキシャル成長)同時に、独自開発した、1秒当たり10億分の1ナノメートル( $10^{-9}$ nm)の、開口1000分の1の回転円板シャッター(図6)を用いた極超低速蒸着技術を駆使して、アクセプター性ドーパント( $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ )を蒸着して、1ppmに達する極低濃度でルブレン単結晶膜にドーピングした。

4. 研究成果

(1) 超バルクヘテロ接合セルの原理(新コンセプトによるタンデムセル)

図2に、超バルクヘテロ接合セルの原理を示す。この構造は、次の2つの大きな特長を持つ。

横方向にキャリアを取り出すため、縦方向膜厚は輸送に無関係となり、限りなく厚くでき、全ての太陽光を吸収利用して、光電流を極限まで増大できる。

膜厚をオングストローム精度で制御でき、理想構造を自由に設計・作製できる。

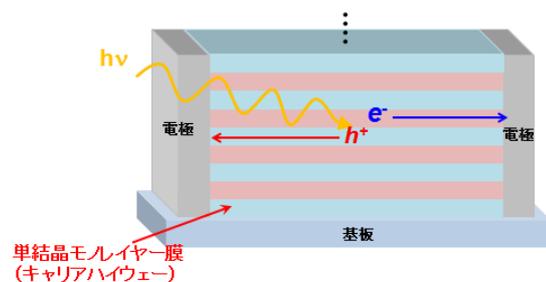


図2 超バルクヘテロ接合セルの原理

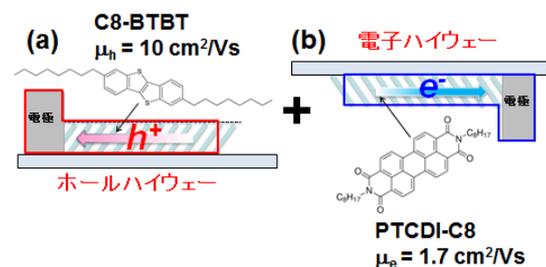


図3 ホールハイウェー (a)と電子ハイウェー (b)

(2) キャリアハイウェー

超バルクヘテロ接合を構成する最小単位は、(1) ホールを横方向に取り出すホールハイウェー (図3(a))、(2) 電子を横方向に取り出す電子ハイウェー (図3(b)) の2つである。図4の、横取り出し電極を持つセルにおいて、光起電力特性は700  $\mu\text{m}$  (0.7 mm)の電極間距離(L)においても観測された。ホールがほぼ1ミリメートル輸送できる結果は、これまでの有機半導体の常識をくつがえすものと言ってよい。光電流量は、400  $\mu\text{m}$ と500  $\mu\text{m}$ の間で顕著に低下し(図4)ホールの飛程( $L_h$ )は400  $\mu\text{m}$ であると結論した。電子ハイウェーセル(図3(b))においても、光生成電子を0.2ミリメートルの距離で、横方向に取り出すことに成功した。

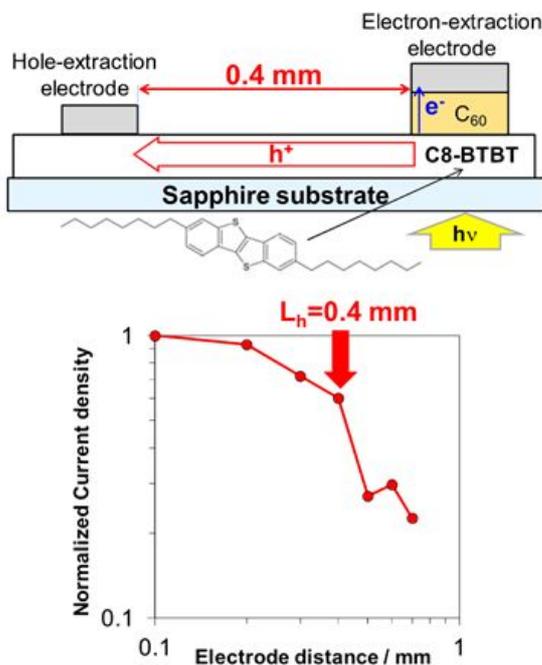


図4 横取り出し電極セルと光電流の電極間距離依存性

(3) 超バルクヘテロ接合セルの動作実証

ホール、電子双方共にミリメートルの横取り出しができたので、トータル膜厚 100 nm を一定にして、有機単結晶膜交互積層を行い、入れ子構造にして、超バルクヘテロ接合セルを作製し、トータルの C8-BTBT 膜と PTCDI-C8 膜の数を 2, 4, 10 層に増大させた(図5(a))。本セルはキャリアを 0.1 mm 以上長距離輸送しているにも関わらず、明瞭な光起電力特性を示した(図5(b))。また、積層数を 10 層まで増やすことで光電流が急激に増大した。内部量子収率の解析により、D/A 界面の増加に伴い励起子収集効率が 79%まで増大したためであることが分かった。また、J-V 特性から、キャリア収集効率が 94%と非常に高いこ

とが分かった。すなわち、今回の超バルクヘテロ接合有機太陽電池は高効率での励起子捕獲とキャリア収集を両立することができており、本セルのコンセプトを実証することができた。この結果は、バルクヘテロ混合接合を分子レベルまでコントロールして作製できる、世界初の成果である。

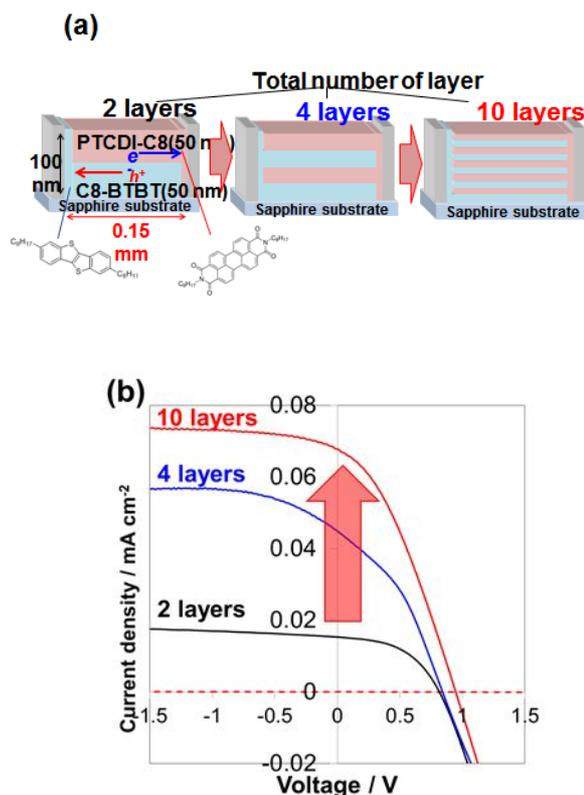


図5 超バルクヘテロ接合セルの光起電力特性

(4) ドーピング有機単結晶のホール効果測定

これまでの有機太陽電池は、多結晶の有機薄膜が用いられ、ドーピング技術も応用されている。上述の、超バルクヘテロ有機単結晶セルの性能を高めるには、単結晶にドーピングを行なう必要があるが、これまで誰も行なっていなかった。また、ppm レベルのドーピング効果の本質に迫るには、分子の配列がはっきりと分かっている有機単結晶にドーピングして、その性質を研究することが必要不可欠である。幸い、ルブレ(図6)等のバンド伝導を示す有機単結晶は、ドーピングの本質をホール効果測定によって詳細に明らかにできる可能性があった。

ドーピングルブレ単結晶表面の原子間力顕微鏡像から、六角形の結晶が同じ方向に成長していることが分かり(図7)、ドーピングルブレ単結晶が成長していることを証明できた。

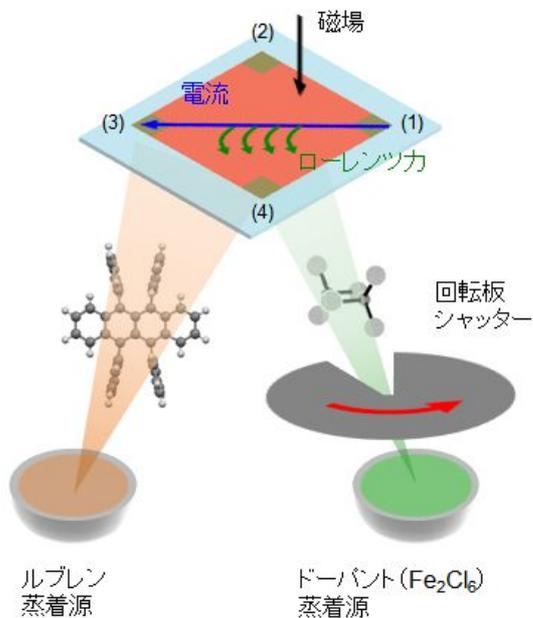


図6 ルブレン単結晶へのドーピングとホール効果測定

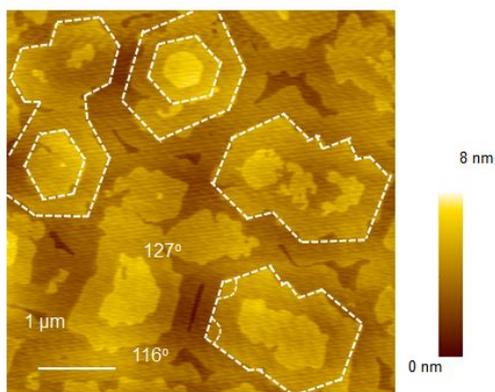


図7 ドーピングルブレン単結晶表面の原子間力顕微鏡像

Van der Pauw ホール効果測定用セル(図6)を用い、1周期100秒でゆっくり変化する、1テスラの交流磁場(図8青カーブ)下において、磁場に同期したホール起電圧(図8赤カーブ)が観測できた。これは、世界で初めて観測されたドーピング有機単結晶のホール効果である。起電圧の大きさから、ドーピングによって生じた正孔の濃度と移動度とドーピング濃度の関係を系統的に明らかにできた。有機単結晶のドーピング効率(ドーパントの分子100個に対して何個の正孔が発生するか)は24%と(図9赤カーブ)、同じ物質のアモルファス膜の1%(図9青カーブ)にくらべて格段に大きく、単結晶の高性能を示す結果が得られた。また、正孔の移動度がドーパントによる散乱によって低下することを初めて直接観測した(図10)。

ドーピング有機単結晶のホール効果測定に世界で初めて成功した。

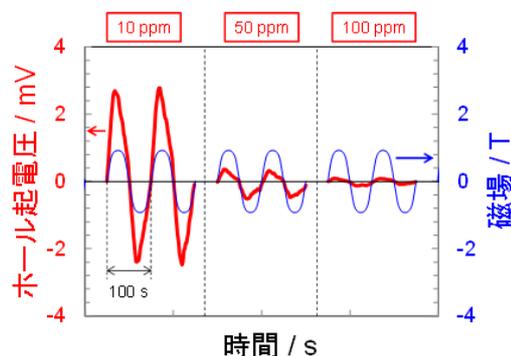


図8 交流磁場(青)によるホール起電力(赤)の観測

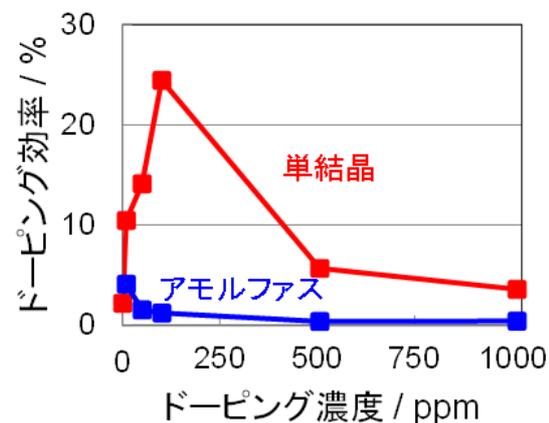


図9 正孔濃度とドーピング濃度の関係

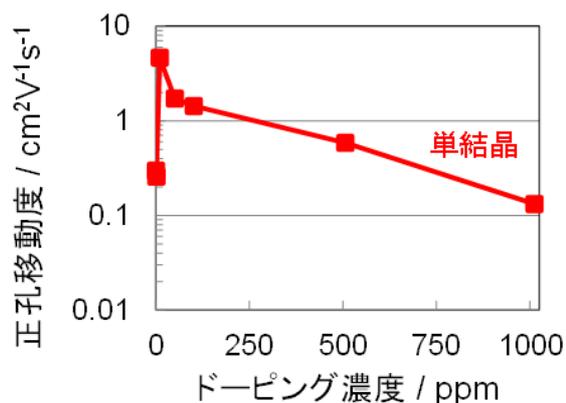


図10 正孔移動度とドーピング濃度の関係

5. 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計9件)  
1) C. Ohashi, S. Izawa, Y. Shinmura, M. Kikuchi, S. Watase, M. Izaki, H. Naito, M. Hiramoto, Hall effect in bulk-doped organic single crystal, *Advanced Materials*, 29, 1605619-1 から 1605619-6 (2017),

DOI: 10.1002/adma.201605619, 査読あり  
2) M. Kikuchi, K. Takagi, H. Naito, M. Hiramoto, Single Crystal Organic Photovoltaic Cells Using Lateral Electron Transport, Organic Electronics, 41, 118 から 121 (2017)  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2016.12.001>, 査読あり  
3) C. Ohashi, Y. Shinmura, M. Kubo, and M. Hiramoto, ppm-Doping Effects in the Simplest n<sup>+</sup>p-Homojunction Organic Photovoltaic Cells, Organic Electronics, 27, 151 から 154 (2015)  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2015.09.001>, 査読あり  
4) M. Kikuchi, Y. Shinmura, T. Kaji, T. Kono, Y. Yoshida, and M. Hiramoto, Enhancing the photocurrent in high-photovoltage organic solar cells by doping, Japanese Journal of Applied Physics, 54, 111601-1 から 111601-5 (2015)  
DOI: <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.54.11160>, 査読あり  
5) Y. Yamashina, Y. Shinmura, N. Ishiyama, T. Kaji, and M. Hiramoto, Mapping of Band-bending for Organic pn-Homojunctions, Journal of Applied Physics, 117, 125501-1 から 125501-5 (2015)  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4915506>, 査読あり  
6) Y. Shinmura, Y. Yamashina, T. Kaji, and M. Hiramoto, Ionization Sensitization of Doping in Co-deposited Organic Semiconductor Films, Applied Physics Letters, 105, 83306-1 から 83306-5 (2014),  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4901408>, 査読あり  
7) Y. Shinmura, T. Yoshioka, T. Kaji, and M. Hiramoto, "Mapping of Band-Bending for Doped C60 Films", Applied Physics Express, 7, 071601-1 から 071601-4 (2014),  
DOI: <http://dx.doi.org/10.7567/APEX.7.071601>, 査読あり  
8) M. Kubo, T. Kaji, and M. Hiramoto, "pn-Homojunction Organic Solar Cells Formed in the Thick Phase-separated Co-deposited Films by Doping", Appl. Phys. Lett., 103, 263303 (2013).  
DOI: 10.1063/1.4847296, 査読あり  
9) N. Ishiyama, M. Kubo, T. Kaji, and M. Hiramoto, "Tandem Organic Solar Cells Formed in Co-deposited Films by Doping", Org. Electron., 14, 1793 (2013). DOI: 10.1016/j.orgel.2013.04.003, 査読あり

[学会発表](計 25 件)

1) 平本昌宏 (招待講演), 有機半導体におけるドーピングによる pn 制御と太陽電池応用, 日本学術振興会 情報科学用有機材料第 142 委員会 C 部会(有機光エレクトロニクス)

第 74 回合同研究会, 2017/3/9, 東京理科大学 ポルタ神楽坂 7F 会議室(東京都・新宿区)  
2) M. Hiramoto, Bandgap Science for Organic Solar cells, 2015 MRS (Materials Research Society) Fall Meeting, 2016/12/2, Boston (USA)

3) M. Hiramoto (Invited), Bandgap Science for Organic Solar Cells, 2nd World Congress on Materials Science, Polymer Engineering, Microtechnologies, Oil, Gas and Petrochemistry, 2016/11/30, Abu Dhabi(UAE)

4) 平本昌宏 (招待講演), 有機半導体の pn 制御と有機太陽電池への応用, 有機エレクトロニクスデバイス・材料に関する研究討論会, 2016/9/30, 大阪大学吹田キャンパス(大阪府・吹田市)

5) M. Hiramoto, Bandgap Science for Organic Solar Cells, KJF-ICOME 2016 (KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2016), 2016/9/6, アクロス福岡(福岡県天神市)

6) 平本昌宏 (招待講演), 有機単結晶薄膜太陽電池, 第 12 回有機太陽電池シンポジウム-ペロブスカイト太陽電池の研究展開と有機薄膜太陽電池のポテンシャル-, 2016/7/14, 京都大学宇治キャンパス(京都府・宇治市)

7) M. Hiramoto, Bandgap Science for Organic Solar Cells, IUMRS-ICEM 2016 (International Union of Materials research Societies - International Conference on Electronic Materials 2016), 2016/7/7, Singapore(Singapore)

8) 平本昌宏 (招待), 有機半導体の pn 制御と有機太陽電池への応用, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会シンポジウム「有機薄膜太陽電池の現状と今後の展望」, 2016/3/21, 東京工業大学大岡山キャンパス(東京都・目黒区)

9) M. Hiramoto (Invited), Recent Progress and Future of Organic Photovoltaic Cells, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会シンポジウム, Recent Progress of Organic Electronics in Japan and Korea: For the Next Jump, 2016/3/19, 東京工業大学大岡山キャンパス(東京都・目黒区)

10) M. Hiramoto (Invited), Bandgap Science for Organic Solar Cells, 2015 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM), 2015/9/28, 札幌コンベンションセンター(北海道・札幌市)

11) M. Hiramoto, Bandgap Science for Organic Solar Cells, E-MRS (Europe Materials Research Society) 2015 Spring Meeting, 2015/5/12, Lille (France)

12) M. Hiramoto (Invited), Bandgap Science for Organic Solar Cells, JSPS-DST, Asian Academic Seminar and School 2015, "Spectroscopy, Theoretical Chemistry and Chemistry of Materials", 2015/3/6,

Kolkata (India)

13) M. Hiramoto (Invited), Bandgap Science for Organic Solar Cells, EMN (Energy Materials Nanotechnology) Meeting on Photovoltaics, 2015/1/13, Orlando (USA)

14) M. Hiramoto, "Bandgap Science for Organic Solar Cells", MANA (International Center for Materials NanoArchitectonics) Symposium 2014, 2014/3/5, つくば国際会議場 (茨城県・つくば市)

15) M. Hiramoto, "Bandgap Science for Organic Thin-Film Solar Cells" The 8th Aseanian Conference on Dye-sensitized & Organic Solar Cells (DSC-OPV8), Global Photovoltaic Conference 2013 (GPVC 2013), 2013/11/24, Busan (Korea)

16) 久保雅之, 嘉治寿彦, 平本昌宏, 「相分離共蒸着膜 pn ホモ接合セル」, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013/9/18, 同志社大学京田辺キャンパス (京都府・京田辺市)

17) 新村祐介, 山品洋平, 嘉治寿彦, 平本昌宏, 「共蒸着ドーピングにおけるイオン化率の増感」, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013/9/18, 同志社大学京田辺キャンパス (京都府・京田辺市)

〔図書〕(計 3 件)

1) 平本昌宏, シーエムシー出版 (株), ppm ドーピングによる有機半導体の pn 制御と有機太陽電池応用 (機能性色素の新規合成・実用化動向), 総ページ数 17 ページ (151-167), (2016)

2) 平本昌宏, 新村祐介, 日本真空学会誌, 有機半導体の pn 制御と有機薄膜太陽電池, (2014), 総ページ数 4 ページ

3) 平本昌宏, 「有機太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」応用物理 82(6), 480-486 (2013)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 産業財産権の名称「横方向キャリア収集型有機太陽電池」

発明者: 平本昌宏、菊地満、新村祐介、廣田真樹、阿部正宏、貞光雄一、内藤裕義

権利者: 日本化薬株式会社、自然科学研究機構、大阪府立大学

種類: 特許

番号: 特願 2016-037354

出願年月日: 平成 28 年 2 月 29 日

国内外の別: 国内

取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

[https://groups.ims.ac.jp/organization/hiramoto\\_g/](https://groups.ims.ac.jp/organization/hiramoto_g/)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平本 昌宏 (HIRAMOTO, Masahiro)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・教授  
研究者番号: 20208854

(2) 研究分担者

( )

研究者番号:

(3) 連携研究者

( )

研究者番号:

(4) 研究協力者

( )