

ナノ分子科学研究部門（分子スケールナノサイエンスセンター）

平 本 昌 宏（教授）（2008年4月1日着任）

A-1) 専門領域：有機半導体，有機太陽電池，有機エレクトロニクスデバイス

A-2) 研究課題：

- a) 有機半導体の pn 制御
- b) 高効率有機薄膜太陽電池の設計技術の開発
- c) p-i-n 有機太陽電池の共蒸着 i 層ナノ構造の設計

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a)

a-1) フラーレン (C_{60}) を p 型化できるドーパントの発見；有機半導体における精密な pn 制御技術の確立によって初めて，有機薄膜太陽電池の本質的効率向上ができるという考えに基づき， C_{60} 薄膜のフェルミレベルに対するドーピング効果を検討した。p 型化ドーパントとして， MoO_3 ， V_2O_5 ， WO_3 ， RuO_2 等の金属酸化物を検討し， MoO_3 ， V_2O_5 等が p 型化に有効なことを見いだした。その中で特に有効であった MoO_3 を用いて検討を行った。n 型化ドーパントとして，水素， $Li@C_{60}$ (Li 内包フラーレン)， P ， Ca 等を検討したが， Ca が最も効果的であったため，当面 Ca を使用している。ただ，金属は再結合中心になるなどの副作用が予想されるため，探索を継続中である。以下，p 型化について述べる。本年度購入した，グローブボックス（純窒素雰囲気，酸素，水ともに 0.5 ppm 以下）に内蔵した蒸着装置，ケルビンプローブを用いて，全く大気にさらすことなく実験を行った。セブンナイン（99.99999%，7N）まで超高純度化した C_{60} を，ITO 基板上に 100 nm 厚堆積し，即座にケルビン法によりフェルミレベル (E_F) を測定した。ドーパントとして MoO_3 を用い，共蒸着によって 3.6% (36000 ppm)，0.3% (3000 ppm) ドーピングした。ノンドープ C_{60} 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 型性であることが分った。 MoO_3 をドープすると， E_F は大きくプラスシフトして HOMO 位置 (6.4 eV) に近づき，5.88 eV の値が得られた。この結果は， C_{60} 薄膜が p 型化した可能性を強く示唆している。そこで，ノンドープと， MoO_3 をドープした C_{60} 単層セルを，同じグローブボックス内蔵蒸着装置を用い，石英窓付セル測定容器へグローブボックス内に移すことで，全く空気にさらさず作製・評価した。ノンドープの場合，n 型 C_{60} /金属界面に形成される，バンドの曲りが下に凸のショットキー接合が， MoO_3 ドープの場合，p 型 C_{60} /金属界面に形成される，バンドの曲りが上に凸のショットキー接合が形成されていることを，電流 - 電圧特性，アクションスペクトル等の，光起電力特性から確認した。すなわち， C_{60} 薄膜が MoO_3 ドーピングによって n 型から p 型になったことを，光起電力特性からも確認できた。p 型 C_{60} の形成は，世界初の成果である。この成果は，*Appl. Phys. Lett.* に投稿し，現在，印刷中である。

a-2) 共蒸着膜の pn 制御；n 型性 C_{60} を MoO_3 ドープによって p 型化できたが， C_{60} 単独膜では，ドナー / アクセプター増感がなく，生ずる光電流量が少ない。そこで，アクセプターの C_{60} にドナーを混合した共蒸着膜を p 型化できるか検討した。今回は， C_{60} との組み合わせで大きな開放端電圧 V_{OC} が得られるドナーとしてオリゴチオフェン (α -6T) を用いた。まず， V_{OC} が 0.9 V 得られることを確認した。 C_{60} :6T 共蒸着膜 (6T の割合：3–10%) に， MoO_3 を三元蒸着でドープした。70 ppm の極微量をドープできる精密なレート制御技術を確立した。仕事関数が 4.7 eV と 6.7 eV の，ITO と MoO_3 でサンドイッチしたセル（セル構造：ITO/ C_{60} :6T 共蒸着膜 [MoO_3 をドープ] / MoO_3 / Ag) を作製し，ITO 側から光照射して光電変換特性を測定した。ここでは，アクションスペクトル測定の結果を述べる。ノンドープと 400 ppm- MoO_3 ドープでは， C_{60} : α -6T セルの吸収の裾に光電

流が生じており(マスキング効果), 活性領域が光照射側と反対の MoO_3 電極側にあることが分った。これは MoO_3 側に n 型のショットキー接合が出来ていることを意味する。一方, 1100, 4300 ppm ドープでは吸収と一致しており, ITO 電極側に活性領域があることが分かる。これは, ITO 側に p 型のショットキー接合が出来ていることを意味する。以上の結果は, 400–1100 ppm の間で C_{60} -a-6T の伝導タイプが n 型から p 型に劇的に変化していることを示している。本系は, V_{OC} が 0.9 V あるため, 1ミクロン程度の厚膜セルで, 内部抵抗の低減, 最適なセル設計を行えば, 大きな効率向上につながる可能性を持つ。共蒸着膜へのドーピングは, 未解明の部分が多く, 今後, pn ホモ接合や pin ホモ接合の形成, アクセプター (C_{60}) とドナー (6T) 片方だけにドーピング効果を持つ, 選択ドーピング等を追求して, 高効率を得られる最適のセル構造を設計できるようにする必要がある。

a-3) ホール輸送材料のドーピングによるフェルミレベル制御; C_{60} との組み合わせによって, 0.7 V から 1V 程度の大きな開放端電圧が得られるホール輸送材料のフェルミレベル (E_F) に対するドーピング効果を検討した。ホール輸送材料は透明であるが, C_{60} との共蒸着膜で, ドーピングによってセル内部抵抗を低減し, 1ミクロン程度まで厚膜化できれば, C_{60} の吸収によって可視光全域に感度を持たせることが可能である。ホール輸送材料として TPD, NPD, CBP を用い, ITO 基板上に 100 nm 堆積した。 MoO_3 を共蒸着によって約 4000 ppm ドーピングした。 TPD NPD CBP すべて E_F は価電子帯 (VB) と伝導帯 (CB) の中央付近にあり 絶縁体であることを示している。 MoO_3 をドープすると E_F は大きくプラスシフトし, それぞれ 4.87 4.95 5.67 eV となり価電子帯 (それぞれ, 5.3, 5.5, 6.1 eV) に近づいた。また, ホール輸送材料と MoO_3 の体積比 1:1 の共蒸着膜において, 近赤外 (1000-2000 nm) に明瞭な CT 吸収が観測され, MoO_3 がホール輸送材料から電子を引き抜いて, p 型化させていることが分った。現在, C_{60} との 2 層型接合セル, 共蒸着セルを作製し, セル特性への p 型化の影響を調べている。

a-4) 有機半導体の純度評価方法の確立 (三菱化学との共同研究); 三菱化学 (フロンティアカーボン) との共同研究によって, フラーレン単結晶に対して, TPD-Mass (Temperature Programmed Desorption Mass Spectroscopy) による純度評価を行い, セブンナイン (7N) 以上の純度であることを確認した。これは, 我々が以前行った SIMS による純度評価とも一致した。

b)

b-1) pn ホモ接合を有する C_{60} 太陽電池; MoO_3 ドーピングにより C_{60} 薄膜を p 型化できたので, pn ホモ接合を持つ C_{60} セルの作製に挑戦した。p 型化には MoO_3 (4750 ppm) を用い, n 型化には Ca (5200 ppm) を用いて, C_{60} へ共蒸着によってドープした。セル構造は, ITO/ MoO_3 (10 nm)/ MoO_3 -doped C_{60} (500 nm)/Ca-doped C_{60} (500 nm)/BCP/Ag である。ITO 電極側から光照射した時, C_{60} の吸収の裾にピークを持つスペクトルが観測され, また, Ag 電極側から光照射した時も, C_{60} の吸収の裾にピークを持つスペクトルが観測できた。どちら側から光照射してもマスキング効果が現れているということは, 2つの金属 / 有機界面で光電流が生じているのではなく, セルバルクの中央, すなわち pn 接合で光電流を生じていることを意味している。また, pn 接合位置を動かすことで, アクションスペクトルの形が敏感に変化し, pn ホモ接合の形成をさらに支持する結果を得た。以上のように, C_{60} の pn ホモ接合の作製に初めて成功した。

b-2) 可視 - 近赤外全域 (400–1100 nm) に感度を持つセルの開発; 近赤外域に吸収を有する鉛フタロシアニン (PbPc) と C_{60} の共蒸着膜 ($\text{PbPc}:\text{C}_{60}$) と, 可視域に感度を有するメタルフリーフタロシアニン (H_2Pc) と C_{60} の共蒸着膜 ($\text{H}_2\text{Pc}:\text{C}_{60}$) を, 接合したダブルバルクヘテロ接合セル (p-i-i'-n セル) を検討中である。このタイプのセルで可視, 近赤外全域利用できる可能性がある。400–1100 nm すべて利用できれば, 単結晶シリコンに匹敵する, 30 mA/cm^2 程度の短絡光電流が得られる。また, PbPc の近赤外感度は PbPc の J 凝集体 (結晶形の 1 タイプ) に由来するが, それをナフタロシアニン等のそれ自体が近赤外に吸収を持つ有機半導体分子に置き換えることも検討中である。現在, 当面, 効率 7% 越えることを目標に検討している。

c) どのような有機半導体の組み合わせにも普遍的に適用できる, 共蒸着膜のナノ構造制御方法を開発している。守秘義務のため, 今回は詳細を省く。2011年春季応用物理学会発表後に報告できる。

B-1) 学術論文

M. HIRAMOTO and H. SHIOKAWA, “One Month Continuous Operation of Organic *p-i-n* Solar Cells Covered with a Zinc Oxide Protection Layer,” *Appl. Phys. Express* **3**, 082301 (2 pages) (2010). [*Editor's choice, SPOTLIGHT*]

K. NISHIYAMA, T. HANAMOTO, H. SHIGEMATSU, K. KITADA, K. IKETAKI, T. KAJI and M. HIRAMOTO, “Morphology of Rare-Earth (Y, Sm) Nanostructures Synthesized by the Surfactant-Assembled Method,” *Chem. Lett.* **39**, 974–976 (2010).

B-3) 総説，著書

平本昌宏, 「低分子系有機薄膜太陽電池」『ポリマーフロンティアシリーズNo.32 有機薄膜太陽電池』(株)エヌ・ティー・エス, pp. 1–32 (2010).

平本昌宏, 「有機太陽電池」『電子情報通信学会誌 Vol. 93(3)』, pp. 204–211 (2010).

平本昌宏, 「低分子系有機薄膜太陽電池の研究開発の現状と今後の動向」『太陽電池の基礎と応用』日本学術振興会次世代の太陽光発電システム175委員会, 小長井誠, 山口真史, 近藤道雄, 編著, 培風館, 第8章, 第4節, pp. 304–311 (2010).

平本昌宏, 「pin 有機太陽電池」(5 - 1章)「超高純度化と太陽電池特性」(5 - 2章)「有機半導体デバイス——基礎から最先端デバイスまで」学振大142委員会, オーム社, pp. 299–309 (2010).

平本昌宏, 「効率 10% が見え始めた有機薄膜太陽電池」特集：分子相界面を活用した高機能デバイスの革新技術, *化学と工業* **63(2)**, pp. 131–133 (2010).

平本昌宏, 「p-i-n 接合を用いた高効率有機薄膜太陽電池」『人工光合成と有機系太陽電池——最新の技術とその研究開発 最新の化学レビュー・シリーズ 第2巻』第II部 <Current Review> 研究最前線(第16章)日本化学会編, 化学同人, pp. 149–153 (2010).

平本昌宏, 「有機系太陽電池——材料・技術動向と課題」『工業材料誌, 特集 最新・太陽電池——普及拡大に向けた技術動向を探る, Vol. 58 (No. 4)』, pp. 54–57 (2010).

平本昌宏, 「有機太陽電池」『レアメタル便覧, 第21章太陽電池, 21.3節, 発行; 丸善(株)(2010)』.

平本昌宏, 「p-i-n 接合を持つ有機薄膜太陽電池」『エレクトロニクスシリーズ——有機薄膜太陽電池の開発動向』上原 吉川, 監修, シーエムシー出版, 第2章第3節, pp. 79–86 (2010).

B-4) 招待講演

M. HIRAMOTO, “Organic p-i-n Solar Cells Incorporating Seven-Nine Purified Fullerene,” The 5th International Workshop on Electronic Structure and Processes at Molecular-Based Interfaces (ESPMI-V), Chiba Univ., Chiba (Japan), January 2010.

M. HIRAMOTO, “Organic p-i-n Solar Cells Incorporating Seven-Nine Purified Fullerene,” The 37th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS2010), Takamatsu (Japan), May–June 2010.

M. HIRAMOTO, “Solar Cells Using Organic Semiconductors,” International Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials (G-COE, Osaka, Univ.), Osaka Univ. Convention Center, Osaka (Japan), May–June 2010.

M. HIRAMOTO, “Organic p-i-n Solar Cells Incorporating Seven-nine Purified Fullerene,” 2010 International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies, Toyama (Japan), June 2010.

M. HIRAMOTO, “Organic p-i-n Solar Cells Incorporating Seven-nine Purified Fullerene,” FIRST Symposium on Organic Photovoltaics: Satellite Meeting of ICSM 2010, Kyoto University, Katsura Campus Funai Tetsuo Auditorium, July 2010.

平本昌宏,「エネルギー問題の解決は科学者の使命——次世代の太陽電池の話——」(一般聴衆に対するエネルギー問題の話)環境技術講座 Vol. 2, 岡崎商工会議所, 岡崎大学懇話会, 岡崎ものづくり推進協議会, コミュニティサテライトオフィス, 岡崎, 2010年1月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の現状と将来」色材セミナー「環境とエネルギー～太陽電池～」名古屋市工業研究所, 2010年3月.

池滝何以, 嘉治寿彦, 平本昌宏,「有機薄膜太陽電池のナノ構造制御」ATP (T7. 低炭素社会を実現する新エネルギー技術, C. 次世代太陽光発電技術)日本化学会第90回春季年会, 近畿大学, 2010年3月.

平本昌宏,「次世代太陽電池——有機太陽電池の現状と将来」岡崎ものづくり推進協議会「太陽電池ゼミナール」岡崎商工会議所, 岡崎, 2010年4月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の技術動向」専門セミナー3 次世代太陽電池——集光型, 有機薄膜型, 色素増感型太陽電池の最新動向——, PV-Japan 2010, 横浜(主催: SEMI, 太陽光発電協会, 後援: 経済産業省, 東京都, 横浜市, NEDO)パシフィコ横浜, 2010年6月-7月.

平本昌宏,「Hole-Transport Highway in Phthalocyanine: C₆₀ i-Interlayer」CREST 有機太陽電池シンポジウム——光・ナノ・バイオ技術から光電変換機能への展開——, 京都大学宇治構内おうばくプラザきほだホール, 京都, 2010年7月.

平本昌宏,「基礎から学ぶ有機太陽電池」2010年度印刷・情報記録・表示研究会基礎講座——基礎から学ぶ有機半導体材料・有機電子デバイス Part III——, 東京大学弥生講堂, 2010年7月.

平本昌宏,「低分子有機薄膜太陽電池の最近の進展」応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会講習会 有機太陽電池の開発最前線, 産総研臨海副都心センター, 2010年11月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の基礎と効率向上の方法」有機エレクトロニクス研究開発の最前線——分子技術からデバイス応用まで——, 大阪電子通信大学・エレクトロニクス基礎研究所, 2010年12月.

B-6) 受賞, 表彰

平本昌宏, 国立大学法人大阪大学教育・研究貢献賞 (2006).

平本昌宏, 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会論文賞 (2006).

平本昌宏, JJAP(Japanese Journal of Applied Physics) 編集貢献賞 (2004).

平本昌宏, 電子写真学会研究奨励賞 (1996).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会幹事 (1997–1998, 2001–2002).

応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会年会講演プログラム委員 (2002–2003).

Korea-Japan Joint Forum (KJF)—Organic Materials for Electronics and Photonics, Organization Committee Member (2003–).

「有機固体における伝導性・光伝導性および関連する現象」に関する日中合同シンポジウム組織委員 (2007–).

応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会年会講演プログラム委員長 (2008–2009).

Fifth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE5)(Miyazaki), Organization Committee Member (2009).

文部科学省，学術振興会，大学共同利用機関等の委員等

科学技術交流財団(財)「有機半導体の基礎科学と有機太陽電池への応用に関する研究会」座長(2009–2011).

学会誌編集委員

Japanese Journal of Applied Physics (JJAP) 誌 編集委員(2001–2002, 2004–2007).

Japanese Journal of Applied Physics (JJAP) 誌 ゲストエディター(2005).

競争的資金等の領域長等

東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究「有機半導体デバイスの基礎と応用」研究代表者(2003–2005).

さきがけ「太陽光と光電変換」研究領域 領域アドバイザー(2009–).

B-8) 大学での講義，客員

大阪大学ナノテク社会人教育プログラム第2コース，「有機薄膜太陽電池(I)(II)(ナノエレクトロニクス・ナノ材料学)」，2010年12月21日.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(C)(2)，「高効率有機3層接合型固体太陽電池の開発」平本昌宏(2006年–2007年).

科研費基盤研究(C)(2)，「垂直接合型有機固体太陽電池の開発」平本昌宏(2004年–2005年).

科研費基盤研究(C)(2)，「分子結晶におけるステップ構造制御と増幅型光センシングデバイス」平本昌宏(2002年–2003年).

科学技術振興機構特許補完研究プログラム，「光電流増倍現象等を利用したガス検知方法及びガスセンサー」平本昌宏(2003年).

科学技術振興機構シーズ育成試験，「p-i-n 接合型有機固体太陽電池」平本昌宏(2005年).

科学技術振興機構産学共同シーズイノベーション化事業顕在化ステージ，「高効率有機固体太陽電池の実用化試験」平本昌宏(2006年–2007年).

科学技術戦略推進機構アカデミアショーケース研究助成，「p-i-n 有機太陽電池の開発」平本昌宏(2006年).

(財)関西エネルギー研究基金(KRF)助成，「有機半導体のpn制御とp-i-n 有機固体太陽電池の開発」平本昌宏(2008年).

科研費基盤研究(B)(2)，「有機半導体のイレブンナイン超高純度化による10%効率有機薄膜太陽電池の開発」平本昌宏(2009年–2010年).

科研費挑戦的萌芽研究，「直立超格子ナノ構造を組み込んだ高効率有機太陽電池」平本昌宏(2009年).

科学技術振興機構CREST研究「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研究領域」，「有機太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」平本昌宏(2009年–).

B-11) 産学連携

共同研究(三菱化学)「蒸着法有機薄膜太陽電池」平本昌宏(2010年).

C) 研究活動の課題と展望

2009年10月にスタートしたCREST プロジェクト「有機太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」の遂行のために，今年度，CREST 研究員4名(久保，新村，横山，大坪)を雇用し，現在，嘉治助教，石山(博士2年次)，中尾研究員，杉原(秘書)と私の5名とあわせ，9名のグループとなった。プロジェクトを強力に推進するため，グローブボックス内蔵蒸着装置1台，4

蒸着源蒸着装置3台を導入し、クリーンルーム内の蒸着設備を大幅に増強した。擬似太陽光源2台、AC ホール効果測定システム(1式)を導入し、太陽電池特性評価、有機半導体評価装置を増強した。今年度、研究室のactivity はほぼ軌道にのり、成果を定常的にアウトプットできる状態にすることができた。今後、よりactivity を高めるためには、インパクトのある成果を生み出して、次のプロジェクトにつなげること、及び、研究室のHP の充実、積極的な広報などを通じて、学生を確保して行くことが大事と考えている。

なお、嘉治助教が、低分子薄膜系太陽電池の世界的研究者であるChing Tang 教授(ロチェスター大、米国)に、3ヶ月間滞在し、その時の成果をもとに、共同研究を進めている。

有機薄膜太陽電池は、欧米を中心に世界的に競争が加速している。実用化の目安とされる効率10%も数年内に突破されることが確実である。私は、21世紀の基幹産業となる、エネルギー・環境分野において、有機薄膜太陽電池の実用化をその1つの解答として提示しようと考えている。有機薄膜太陽電池においては、有機半導体物性物理の確立という基礎研究にもとづいて、ブレイクスルーを起こし、その結果として、高効率化を達成していくことが求められる。基礎と応用の連携によって、基礎研究 - 実用化の間に横たわるデスバレーを突破しなければならない。

具体的研究テーマとして、以下の項目を強力に推進していく。 有機半導体をイレブンナインまで超高純度化し、ppm-ppbレベルの純度を精確に評価する技術の確立、 有機半導体のドーピングによるpn 制御技術の確立、 有機太陽電池の内蔵電界形成技術の確立、 厚膜セルにおけるセル内部抵抗の低減、 金属/有機オーミック接合形成技術の確立、 有機半導体物性評価法の確立、 現在パーコレーションに頼っている共蒸着i 層ナノ構造の設計・製作技術の確立、 近赤外を利用できる有機半導体、1 V 程度の開放端電圧を示す有機半導体の開発、など。数年内に、低分子系有機太陽電池の効率10%を目指す。