有機薄膜太陽電池

Organic Photovoltaics

平本 昌宏

Masahiro Hiramoto

Principles of organic photovoltaics such as p-i-n junction concept, nanostructure design, and bandgap science for organic semiconductors are surveyed. Details of the invention of p-i-n junction in the history of organic photovoltaics are described. Research targets based on molecular science, which assist the development of organic photovoltaics, are proposed.

Keywords: organic photovoltaics, p-i-n junction, nanostructure control, codeposited layer, bandgap science

1. はじめに

有機薄膜太陽電池 (Organic Photovoltaics; OPV) の変換効率は、2011 年 7 月に、世界最高値の 10.1% が報告され^{1,2}、実用化の目安である 10% を越え、シリコンなどの無機系太陽電池と同じ土俵で競争できる候補となった。また、これまでのシリコン系太陽電池とは全く異なる使い方が予想される。すなわち、非常に低コスト、軽く、フレキシブルで、生活にとけこんだ多彩なカラーのデザインの OPV シートが 3~5 年程度で商品化され、架台のような重い構造を必要とせず、屋根、壁、窓、自動車、ありとあらゆる場所に簡単に印刷、貼付け、ラッピング、塗布して、身近な社会全体に普及することが期待できる。

著者は、1990 年初頭の草分け期からこれまで 20 年以上、有機薄膜太陽電池に関わってきた。ここでは、発展の基礎となった、有機 p-i-n 接合 (バルクヘテロ接合) の発見の経緯について、裏話も含めながら述べたい。さらに、有機薄膜太陽電池の基礎、歴史を概観し、また、著者の最近の研究成果に触れる。最後に、有機薄膜太陽電池の開発に不可欠な、分子科学の具体的なテーマについて述べる。

2. 有機薄膜太陽電池との出会い

有機薄膜太陽電池 (Organic Photovoltaics; OPV) の歴史は古く (Figure 1)、1958 年の M. Calvin の研究までさかのぼるが、大きなブレイクスルーは、1986 年に当時 Kodak 社の Ching W. Tang が、フタロシアニンとペリレン顔料の有機半導体 2 層セルにおいて 1% の変換効率を報告したことである³。

著者は、大学学部時からエネルギー問題に興味があり、無機半導体を用いた湿式太陽電池、光触媒の研究を、坪村宏教授 (阪大基礎工、当時)、坂田忠良助教授 (分子研、当時) のもとで行っていた。分子研には研究技官として 4 年

間の短い期間在籍したのみあったが、アイデア重視の研究姿勢は、そのときに教えていただいたと思う。また、今振り返ると、何となく研究室に残るのでなく、研究技官ということで、就職した意識を持ったことが、その後のために非常に良かったのではないと思う。

ちょうど 1988 年に、阪大工学部の横山正明教授の研究室に移り、研究分野を無機半導体から有機半導体に、溶液系から固体系に変えたところで、Tang の論文³に巡り会い、かなり驚いたことを覚えている。というのは、それまで有機太陽電池といえばマイクロアンペア、ナノアンペアの光電流しか発生できない、非常に性能の悪いものという印象しかなかったからである。当然、最初の関心は、何故、2 層セルがミリアンペアオーダー (2.5 mA/cm^2 擬似太陽光 75 mW/cm^2 照射下) もの大きな光電流を発生できるのかという点に集中した。しばらくして、異なった有機半導体分子 (フタロシアニン/ペリレン顔料) の直接接合部が光キャリア生成サイトとして働いているという認識に達した。その

Figure 1. History of research and development of organic thin-film solar cells, which was appeared in a review “A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics”, H. Spanggaard, F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **83**, 125 (2004).

認識に基づき、1991年に、i (intrinsic) 層が異種有機半導体の共蒸着混合層である、アモルファスシリコン太陽電池の高効率化に大きな役割を果たした p-i-n 接合と本質的に同じエネルギー構造を持つ、有機版 p-i-n 接合のコンセプトを提案した^{4,5}。これは世界初のパルクヘテロ接合、または、p-i-n 接合として (Figure 1)⁶⁻⁸、その後の OPV 研究に多大な影響を与えた。現在では、この混合層のナノ構造を制御することが、効率向上に不可欠であることが共通認識となり、世界中で研究が行われている。

3. 有機 p-i-n 接合のコンセプトの提出の経緯

Tang の報告した 2 層セル³は、2つの有機半導体、フタロシアニン顔料薄膜とペリレン顔料薄膜の積層となっている。著者は、無機半導体分野から移ったばかりで、当時、有機半導体を扱った経験がなく、無我夢中で行った仕事、メタルフリーフタロシアニン (H_2Pc)/ペリレン顔料 (Me-PTC) 積層系の Me-PTC に水素ドープすることで光電流が増大することや⁹、タンデム型 OPV [H_2Pc /Me-PTC/Au (2 nm)/ H_2Pc /Me-PTC]¹⁰ の研究であった。後者は、2 nm 程度の Au 超微粒子で 2つのセルを接続したのがみそで、金属超微粒子が再結合サイトとして働くことでオーミックになり、2つの有機セルを連結できることは、それまでの研究経験から自分なりにある程度予想していた。これは有機で初めてのタンデム型であるが、積水化学の末崎氏が3ヶ月研究室に滞在されることになったため考えたテーマで、3ヶ月間のみの仕事である。ただ著者にはそれほど重要という認識がなく、2000年以降、有機薄膜太陽電池の研究が本格化し、タンデム型が多用されるようになってから、よく海外の学会、文献で引き合いに出されるようになった。

研究を続けるうちに、2つの有機半導体の界面に何か未知の効果が隠されているのではないかと、薄々感じるようになった。そこで行ったのが、界面ドーピングの研究であった (Figure 2)。Me-PTC は n 型性を示し、Au との間にショットキー接合を形成する。この Me-PTC/Au 界面に、 H_2Pc を少しずつ挿入 (界面ドーピング) することを考えた。

Figure 2. Interfacial doping of H_2Pc at Me-PTC/Au junction. Insertion of only 1.5 nm H_2Pc caused drastic enhancement of the magnitude of photocurrent (2-fold for short-circuit photocurrent (J_{sc})).

驚くべきことに、わずか 1.5 nm の H_2Pc を挿入しただけで、光電流—電圧特性が劇的に変化し、特に光電流が大きく増大 (短絡光電流 (J_{sc}) で約 2 倍) した。アクションスペクトルも測定したが、Me-PTC の光キャリア生成効率、Me-PTC 薄膜上にモノレイヤー程度の H_2Pc があるだけで劇的に向上することを確認することができた (Figure 3)。逆に、 H_2Pc /ITO 界面に、Me-PTC をモノレイヤー程度挿入するだけで、同様に、 H_2Pc の光キャリア生成効率が劇的に増大した (Figure 4)。この結果は、Me-PTC、 H_2Pc 分子間の相互作用が光キャリア生成に重要な役割を果たしていることを明確に示していた。これは、基底状態での相互作用ではなかった。というのは、 H_2Pc (2.5 nm)/Me-PTC (2.5 nm) の

Figure 3. Action spectra of J_{sc} shown by Fig. 2 cell (Lower). Absorption spectra of Me-PTC and H_2Pc are also shown (Upper). Direct observation of photocarrier generation efficiency caused by the H_2Pc insertion at Me-PTC/Au interface is possible due to the absence of H_2Pc absorption at 480 nm. Obviously, photocarrier generation efficiency of Me-PTC drastically enhanced by the monolayer H_2Pc on Me-PTC film.

Figure 4. Schematic illustrations of interfacial doping. Molecular contact between Me-PTC and H_2Pc plays crucial role for photocarrier generation.

積層膜の吸収、及び、 H_2Pc (2.5 nm) 単独膜と Me-PTC 単独膜 (2.5 nm) の吸収の合計が一致し、電荷移動等による吸収シフトが全く観測されなかったからである。当時、現在いわれている、ドナー／アクセプター増感は自明ではなく、有機半導体における光キャリア生成メカニズムは非常に複雑と考えられていて、挑戦する研究者がほとんどいない状態であった。当該論文⁵においては、2つの有機半導体の exciplex ($\text{Me-PTC}^- \cdots \text{H}_2\text{Pc}^+$)* を介したキャリア生成機構、及び、ドナー／アクセプター増感によるキャリア生成機構を並記した。後者は、すでに、Popovic らによって、ホール輸送性有機半導体／ペリレン顔料積層コピー機感光体における光キャリア生成増感が、ドナー・アクセプター増感で説明されていたことによる¹¹。

一方、上記の結果は、多くの $\text{Me-PTC}/\text{H}_2\text{Pc}$ 分子間接触を含む薄膜、すなわち、両者の混合層を含むセルを作れば、効率向上が期待できることを暗示していた。そこで、共蒸着層を含む3層型セルを作って、2層セルと比較することにした (Figure 5)。研究室所有の蒸着装置は、膜厚計 (QCM) と蒸着電源が1つしかなく、放置されていたスライダックを電源として用い、1つの膜厚計のシグナルをレコーダーに出力し、2材料の蒸着レートを同時モニターすることを行った。少しぐらいの困難があっても、それをできない理由にせず、失敗も覚悟の上で、できるまで徹底的に追求する執念深さが必要と思う。幸いなことに、当時、修士課程

在学中であった藤原君 (現在、三菱電気) が、著者の無理難題を3ヶ月がかりでがんばって実行してくれ、今でも大変感謝している。その結果、共蒸着混合層を含むセルで光電流が2倍にできることを実証できた (Figure 6)。

3層セルの動作機構の説明として、共蒸着層の膜厚と特性との関係等から、p-i-n 接合のコンセプトを提案した (Figure 7)。当時、有機太陽電池や有機感光体など、有機半導体をあつかう研究者にとっては、 H_2Pc 等のフタロシアニンは大気からの酸素がアクセプターとして働き p 型性を示すことはよく知られていた。また、著者は、 Me-PTC 等のペリレン顔料は、ドナー性不純物の起源は不明であるものの、光起電力特性から、有機半導体としては珍しい n 型性を示すことを確認していた。 H_2Pc は p 型性でアクセプターイオンを含むはずであり、 Me-PTC は n 型性でドナーイオンを含むはずである。そのため、両者の共蒸着混合層は、ドナーイオンのプラスチャージとアクセプターイオンのマイナスチャージが打ち消し合った、Intrinsic 半導体類似のエネルギー構造を持つと推定した。共蒸着混合層は p 型 H_2Pc と n 型 Me-PTC とにサンドイッチされているので、3層セルは、アモルファスシリコン太陽電池と類似の、p-i-n 接合構造を持つことになる。共蒸着混合 i 層は、光キャリア生成の活性層として働き、p 型、n 型の単独層は、内蔵電界を作り、キャリア輸送層として働いていることになる。また、混合層に微細な pn 接合ができているモデルも並記した (Figure 8)。混合層のナノ構造を解明しようとしたが、当時学内に

Figure 5. (a) Three-layered cell having codeposited mixed layer. (b) Two-layered cell.

Figure 6. Photocurrent-voltage characteristics for three-layered cell having codeposited mixed layer (a) and for two-layered cell (b). By introducing codeposited layer, magnitude of photocurrent enhanced 2-fold.

Figure 7. Energy structures of organic pn junction (a) and organic p-i-n junction (b). Codeposited mixed layer has the intrinsic-like energetic structure since plus charges of donor ion of n-type Me-PTC and minus charges of acceptor ion of p-type H_2Pc are compensated each other. Since codeposited i(intrinsic)-layer is sandwiched between p-type H_2Pc and n-type Me-PTC , three-layered cell has the energetic structure of p-i-n junction.

Figure 8. Schematic illustration of (a) the aggregation of small grains of both pigments in the codeposited layer and (b) the p-n junction formed at the grain contact of different type pigments.

あった SEM と付属した蛍光 X 線分析器ではそこまでの解像度がなかった。

詳細は、論文 4, 5 を参考にしてほしい。なお、本論文の混合接合層の概念は、Grätzel セル（色素増感太陽電池：DSC）と、固体、液体の差はあるが、本質的に同じと見なせる。Grätzel セルの提案は、本論文と同じ 1991 年であるが我々の発表が先んじており、全く無関係になされた仕事である。その後 1994 年に、Heeger らのグループによって、ポリマー系のバルクヘテロ接合が提案されることになる（Figure 1）。ポリマー系バルクヘテロ接合は、現在、半導体ポリマーと可溶性フラレン誘導体からなる塗布型バルクヘテロ型セルに発展し、印刷、Roll-to-roll で大量生産に向くことから、多くの企業、研究者が参入して競争が激しくなり、タンデムセルにおいて 10% 以上の効率が得られるようになっていく¹²。文献 12 はポリマー系セルの最近のレビューで、参考にしてほしい。1991 年の p-i-n 接合^{4,5}は、混合積層層を持つため、世界初のバルクヘテロ接合とみなすことができる（Figure 1）。

当時、ゴードンコンファレンスに参加したところ、多くの参加者がこの論文をよく読んでおり、私の名前も知っており質問をしてきて、予想もしていないことだったので意外に思ったのを覚えている。後日、ヨーロッパを訪問する機会があり、いろいろな研究室で追試が行われていることが分かり、自分でもびっくりした。自分が重要と確信した結果は、英語論文にしてしっかり残すことがいかに大事か実感した。国内、研究室内で評価されていなくても、自分で重要と思えば、自分の考えに賭けて、勇気を持って世界に発表していくことが非常に大事である。新しいことは、通常、批判的にいわれることがほとんどで、すぐに四面楚歌の状態になるが、それにも負けない精神力、勇気が必要と思う。

この仕事について、幸運であった点は、著者がまだ有機半導体を良く知らず、かえって自由な発想で行ったこと、他の研究者が有機 EL に集中していたときに、筆者のバックグラウンドが太陽光エネルギー変換であったため、競争者の少ない太陽電池に集中したこと、があげられる。反省すべき点としては、コンセプトは出したけれども、効率向上ができなかったことで、これは、当時、非常に薄い有機薄膜のサンドイッチセルの作製が電極のショート問題に阻まれてかなり困難だったことが大きい。また、フラレンの重要性をもっと早く認識して使用すべきであった。低分子系でフラレン/フタロシアニンの組み合わせが Meissner らによって発表されていたことを考えると¹³、これは大きな反省点だと思う。

4. 有機薄膜太陽電池の基礎

4.1 励起子

ここからは、有機薄膜太陽電池の基礎を概観する。クー

ロンの法則 $F = (1/4\pi\epsilon\epsilon_0)(q_1 q_2/r_2)$ には、分母に比誘電率 (ϵ) が入っている。よって、 ϵ が小さい媒体中ではプラスとマイナス電荷は大きな引力を感じ、 ϵ が大きい媒体中ではプラスとマイナス電荷は比較的小さな引力を感じる。無機半導体は ϵ が大きく、例えば、GaAs では ϵ は約 13 で、光励起によってできたプラス・マイナス電荷対（励起子）は 16 nm もの大きな軌道半径を持つ（Figure 9）。これは、室温の熱エネルギーで容易に自由なプラス、マイナス電荷に解離し、即座に光電流が発生する。ところが、有機半導体の ϵ は約 4 で、励起子軌道半径は 1 nm と非常に小さく、1 つの分子に局在しているのに近い状態で、室温の熱エネルギーでは自由なプラス、マイナス電荷に解離できない（Figure 9）。よって、分子性固体においては、励起子が解離せず、すぐに失活し、キャリア生成効率が非常に低くなる（Figure 10 (a)）。これが、Tang 以前の有機太陽電池がマイ

Figure 9. Size of excitons of inorganic semiconductor (GaAs) and organic semiconductor. Former is Wannier type and easily dissociates to free carriers. Latter is Frenkel type and hardly dissociates to free carriers.

Figure 10. Carrier generation in organic semiconductors. (a) Single molecular solids. (b) Donor/acceptor sensitization of carrier generation by the mixing of two kinds of molecules. Efficient free carrier generation occurs from charge transfer (CT) exciton.

クロからナノアンペアという微小な光電流しか示さなかった理由である。HOMO-LUMO の位置関係が平行にずれた、電荷分離型のエネルギー構造を持つ異種分子を接合するか混合すると、光励起によって電荷移動が起こり、プラスとマイナスが隣接分子に分離された電荷移動型 (Charge Transfer; CT) 励起子ができる (Figure 10 (b))。これは、自由な電子とホールに比較的簡単に分離することができ、大きな光電流が発生できる。これが、ドナー/アクセプター増感である。有機薄膜太陽電池においては、この異種分子接合、混合による光キャリア生成増感を利用しなければ、事実上、大きな光電流を発生させることができない。

p-n ヘテロ接合型太陽電池 (Figure 11)³ は、上記の原理を利用しているが、大きな問題が残されている。それは、有機半導体中の励起子の移動可能距離が数 nm 以下と非常に短く、自由キャリアを発生できるドナー/アクセプター異種分子接合に到達できる励起子は異種界面に近接した約 10 nm 内の領域で光生成したものに限られることである。有機膜が厚く、遠いところで発生した励起子は界面に到達できず、光を吸収するのみで光電流を発生せず、その領域はすべて Dead layer となってしまう。ところが、10 nm の領域だけでは、すべての太陽光を到底吸収することができない。これは、深刻な状況である。すなわち、大きな光電流を得るには、(i) 非常に薄い活性層のみで光吸収し、かつ、(ii) すべての太陽光を吸収するという、厳しく相反する要請を同時に満たさねばならない。

Figure 11. Schematic illustration of two-layer cell. Photocurrent is generated in the active layer only close to the heterojunction and all other parts act as dead layer.

4.2 p-i-n 接合

この要請を満たすために導入されたのが、前節で述べた、共蒸着中間 i 層を持つ p-i-n 接合セル (Figure 12) である。すなわち、ドナー性とアクセプター性の有機半導体を共蒸着等によって混合することで、膜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。この有機膜 p-i-n 接合は、低分子系、ポリマー系を問わず、現在の有機薄膜太陽電池の最も基礎的な構造である。

Figure 12. Concept of p-i-n cell. Mixed i-layer codeposited by n- and p-type semiconductors is sandwiched between respective p- and n-type layers. Entire bulk of i-layer acts as active layer of photocarrier generation.

4.3 ナノ構造制御

現在、最も大きな光電流を発生できる有機半導体の組み合わせの 1 つとして、アクセプター分子としてフラーレン (C_{60})、ドナー性分子としてフタロシアニン (Pc) を例にとり、 C_{60} :Pc 共蒸着膜のナノ構造制御について考える。 C_{60} :Pc 膜を共蒸着する時の基板温度を +80 °C に加熱すると、共蒸着膜中に、約 20 nm 程度の大きさの Pc 微結晶がアモルファス C_{60} に取り囲まれた、結晶-アモルファスナノ複合構造 (Figure 13 (a)) が形成され、発生できる光電流が大きく増大する¹⁴。多くの有機半導体の組み合わせにおいて、この構造が光電流発生に最適であることを確認している。この構造では、異種分子接触が膜全体に存在し、かつ、電子とホールを輸送するためのルートが形成されている。このように、光キャリアの生成と輸送の両方を高効率で実現して初めて大きな光電流を発生できる。

Figure 13 (a) を理想化したナノ構造は、直立超格子構造 (Figure 13 (b)) である。これが理想構造であることを示すために、交互多層薄膜を作製し、その断面をマイクロームによって切り出すことによって、意図的に 2.5 nm の幅 (1 cm 当たり 400 万層) 付近まで、自在に設計作製した (Figure 14)¹⁵。直立超格子の幅が 5–10 nm まで小さくなるとほとんどの励起子が異種界面に到達できるようになり、結晶-アモルファス構造より光電流発生能力が格段に大きくなるこ

Figure 13. Nanostructure control of codeposited i-layer. (a) Photocurrent generation mechanism in crystal-amorphous nano-composite. Size of nanocrystal is about 20 nm. (b) Ideal nanostructure is the vertical superlattice.

Figure 14. Fabrication process of vertical superlattice.

とを確認した。なお、縦型超格子の幅を変化させた解析から、90%の励起子が C_{60}/H_2Pc 界面に到達して解離できる距離として、 C_{60} では 1.7 nm、 H_2Pc では 4.6 nm という小さな値が得られた。

ただ上記の、直立超格子構造は、多層薄膜断面を露出させる方法で作製しているため、非常に微小な面積しか作製できない。Figure 13 (b) のような理想ナノ構造を、パーコレーションのような偶然に頼らず、どのような有機半導体の組み合わせにも有効なように、大面積に設計・製作する技術を確認できれば、本質的なブレイクスルーとなり、効率 10% 以上のセルが容易に作製できるはずである。実際、三菱化学によって報告された、現在世界最高効率 10.1% は、ベンゾポルフィリンと C_{60} 誘導体混合層の組み合わせにおいて、Figure 13 (b) の理想構造に近いナノ構造を、長期間の努力とマンパワーの投入によって実現したために得られている^{1,2}。

4.4 開放端電圧

有機薄膜太陽電池は、開放端電圧 (V_{oc}) を、ドナー性、アクセプター性有機半導体分子の HOMO-LUMO エネルギー位置関係で制御できるという大きな利点を持つ。Figure 15 に、アクセプター性有機半導体である C_{60} の LUMO レベルと種々のドナー性有機半導体の HOMO レベルのエネルギー差と、それらを組み合わせた 2 層セルにおいて観測された V_{oc} との関係を示す。両者の関係は、おおよそ、傾き 1 の直線となる。この結果は、ドナー／アクセプター接合界面で励起子分離によって生成した自由な電子とホールは、 C_{60} の LUMO とドナー性有機半導体の HOMO のエネルギー位置までそれぞれ安定化するのであるから、それらの HOMO-LUMO エネルギー差よりも大きな V_{oc} は発生し得ない、すなわち、それが V_{oc} の上限を決めていると考えれば理解できる (Figure 16)。このことは、HOMO-LUMO エネルギー差の大きな組み合わせを使用すれば、 V_{oc} の上限値が大きくなることを意味している。実際、ルブレんと C_{60} の組み合わせでは、0.9 V という非常に大きな V_{oc} が観測された (Figure 15)。以上は、共蒸着混合膜でも同様であり、本質的に同じ

Figure 15. Relationship between the observed V_{oc} and the difference of LUMO level of n-type C_{60} and HOMO levels of p-type semiconductors. Relation of slope unity was observed.

Figure 16. Energy diagram of C_{60} , pentacene, H_2Pc , rubrene, and tetracene.

結果が得られている。

ドナー／アクセプター異種有機半導体の HOMO-LUMO 位置関係、および、各個の有機半導体の吸収波長 (バンドギャップ, HOMO-LUMO 差) は、有機半導体の化学構造設計によって制御できる。無機半導体では、GaAs に代表されるように、合金の比率を変えてバンドギャップ、エネルギー位置関係を制御するが、有機半導体では、その役割を、デバイス指向の合成化学が担うことになる。実際、ポリマー系、低分子系ともに、新しい有機半導体が合成され、開放端電圧 1 V 程度が観測され、吸収波長も近赤外に拡大し、効率向上の原動力となっている。

ただ、ドナー／アクセプターの HOMO-LUMO 差は、無機半導体におけるバンドギャップに相当し、得られる開放端電圧 (V_{oc}) の最大値を示すにすぎない。シリコンのバンドギャップが 1.1 eV だからといって、1.1 V の V_{oc} が得られる訳ではない。無機半導体の pn 接合においては、 V_{oc} はフェルミレベル (E_F) 差、すなわち、内蔵電界で決まる理論が確立しており、エネルギー構造を正確に描くことができる。それに対して、有機半導体ではその物性物理学が未成熟なために、その議論がまったく抜け落ちている。次節でその点に触れる。

5. 有機太陽電池のためのバンドギャップサイエンス

著者は最近、有機半導体へ、無機半導体の考え方を直接適用して、有機半導体のバンドギャップサイエンスを確立し、その結果として、効率 15% の有機薄膜太陽電池を実現することを目標に研究を進めている。すなわち、有機半導体においても、超高純度化、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評価、等の、シリコン無機半導体に匹敵する、有機半導体物性物理学を確立して、有機薄膜太陽電池に適用する。

5.1 セブennナイン超高純度化

有機半導体もシリコンと同じ半導体であるので、その真の性質、機能を見だして実用デバイスに利用するには、精製によって、シリコンで言われるイレブennナイン並みに、超高純度化する技術が欠かせない。通常、有機半導体の精製は、温度勾配電気炉を用いたトレインサブレーション法¹⁶によって行われる (Figure 17 (a))。精製したい有機半導体粉末を高温部分にセットし適切な温度勾配下で昇華させると、材料によって決まった温度部分に精製された有機半導体が析出し、軽い不純物は低温側に、重い不純物は高

Figure 17. (a) High purification of organic semiconductors by electric furnace having temperature gradient. Large organic single crystals are grown under 1 atm due to convection. (b) Photograph of C_{60} single crystals. Maximum size: 2 mm $\times$ 2 mm.

Figure 18. Current-voltage characteristics of p-i-n cells incorporating senen-nine (7N) C_{60} .

温部分に分離して析出するので、これを繰り返せば、有機半導体をどんどん高純度化することができる。通常、トレインサブレーションは減圧下で行われ、有機半導体は粉末の状態では析出する¹⁶。それに対して、1 気圧のガスを流しながら同様の操作を行うと、炉心管内に対流が発生するために、有機半導体を数 mm から 1 cm 角の大きさに達する単結晶 (分子結晶) の形で析出させることができ¹⁷、精製効率を格段に向上できる。Figure 17 (b) に、この方法で得た C_{60} 単結晶の写真を示す。サイズは数ミリ角に達し、2 次イオン質量分析 (SIMS)、温度制御脱離質量分析 (TPD-mass) を駆使することによって、純度がセブennナイン (7N; 99.99999%) 以上であることを確認した。Figure 18 に、セブennナイン C_{60} を組み込んだ、p-i-n 接合セルの光電流—電圧特性の C_{60} : H_2Pc 共蒸着 i 層膜厚依存性を示す。驚くべきことに、曲線因子 (FF) の値は 1 ミクロンという厚さでも低下せず、それに伴って、短絡光電流 (J_{sc}) は増加し続け、20 mA/cm² に近い値が得られた。これまでの減圧下昇華精製法による低純度有機半導体を用いた p-i-n セルでは、共蒸着 i 層をあまり厚くすると、セルの内部抵抗が増大して、深刻な FF, J_{sc} の低下が起き、100 nm を越えて厚くすることが困難であった。世界的にも、100 nm 以上の膜厚のセルはほとんど例がない。その結果、セルは緑色透明 (Figure 19 (a)) で、入射した太陽光のかなりの部分を吸収できずに捨ててしまっていた。それに対して、1 ミクロンの共蒸着層膜厚では、セルは黒茶色で (Figure 19 (b))、可視領域の太陽光をほぼ 100% 吸収利用でき、p-i-n 接合 (Figure 12) の真価を初めて発揮できるようになった。そのため、20 mA/cm²

Figure 19. Photograph of p-i-n junction cells. Thickness of codeposited i-interlayer is 250 nm (a) and 1000 nm (b).

近い J_{sc} が得られた。シリコン太陽電池の示す J_{sc} が太陽光照射下で 20 mA/cm^2 台であるから、有機太陽電池の J_{sc} の値は、現時点で、ほぼ無機系太陽電池に追いついている。なお、 $1 \mu\text{m}$ の $\text{C}_{60}:\text{H}_2\text{Pc}$ 共蒸着層を持つセルの変換効率は 5.3%であった (Figure 18)^{18,19}。以上の結果は、有機半導体の電子材料レベルの高純度化が、セル性能の本質的な向上にいかに関与しているかを示している。

5.2 有機半導体のドーピングによる pn 制御

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、有機半導体のフェルミレベル (E_F) の自由な制御が可能になる。それによって、有機薄膜太陽電池の内蔵電界の形成が、pn 接合に代表されるセルのエネルギー構造の設計によって自由自在にできるようになる。また、セルバルク抵抗を大きく低減できる。同時に、高濃度ドーピングした有機/金属接合はオーミックとなるため 2 つの有機/金属界面抵抗を根本的に低減できる。以上の効果によって、根本的な効率の向上が可能と予想できる。ここでは、 C_{60} を例にとって述べる。

セブナイン (7N) C_{60} 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、 MoO_3 を共蒸着によってドーピングした。ノンドープの E_F はバンドギャップ中央より上であるが、 MoO_3 を 3000 ppm ドープすると、 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 (Figure 20)。p 型化を光起電力特性からも確認した²⁰。なお、有機半導体の E_F は大気からの酸素、水によって大きく影響を受けるため、再現の良い結果を得るためには、グローブボックス内では両者とも 0.5 ppm 以下に保ち、影響を排除することが肝要である。

Figure 21 のドーピング機構を考えている。基底状態で CT 錯体 ($\text{C}_{60}^+ \cdots \text{MoO}_3^-$) が形成される。室温の熱エネルギー

Figure 20. Positive shift of Fermi level (E_F) of C_{60} films by MoO_3 doping. E_F approached to valence band, namely, p-type C_{60} film was formed.

Figure 21. MoO_3 -doping mechanism.

で C_{60} 上のプラス電荷は、 MoO_3^- 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。なお、n 型化のドーパントとしては、Ca, Cs_2CO_3 が有効であることを見いだした。

以上の結果を利用して、pn ホモ接合を持つ C_{60} 単独薄膜セルを作製した²¹。Figure 22 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 (Figure 23 左)、ITO 寄り (緑線) では C_{60} 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 (Figure 23 右)、逆の順序となり、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

Figure 22. Three structures of pn-homojunction C_{60} cells. The thickness combinations of the MoO_3 - and Ca-doped layers are 250/750 nm (a), 500/500 nm (b), and 750/250 nm (c). The concentration was kept around 5000 ppm for both dopants. $h\nu(\text{ITO})$ and $h\nu(\text{Ag})$ denote light irradiation onto ITO and onto Ag electrodes, respectively. The locations of the homojunctions are indicated by the red arrows..

Figure 23. Action spectra under irradiation onto the ITO electrode (a) ($h\nu(\text{ITO})$) and onto the Ag electrode (b) ($h\nu(\text{Ag})$). Curves A, B, and C are for the cells (a), (b), and (c) in Fig. 22, respectively. The black curve shows the absorption spectrum of C_{60} film (150 nm).

Figure 24. Energetic structure of pn -homojunction formed after contact. The energetic relationships of E_F , the conduction band (CB), and the valence band (VB) are based on the measured values.

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、 $\text{MoO}_3/\text{Ca-dope}$ 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 (Figure 24) が、単独 C_{60} 薄膜中に形成できていると結論できる。 pn 接合は半導体デバイス作製の基本である。以上は、有機太陽電池の内蔵電界設計の基礎となる成果である。

典型的な有機半導体である C_{60} ^{20,21} とメタルフリーフタロシアニン (H_2Pc) に対して、 pn 制御、 pn ホモ接合形成ができたことから、ほぼすべての有機半導体に対してドーピングによる pn 制御が可能と考えている。

ただ、第4節に述べたように、有機薄膜太陽電池では、ドナー／アクセプター共蒸着膜を用いるため、現在、 $\text{C}_{60}:\text{H}_2\text{Pc}$ 共蒸着膜などに対して、直接ドーピングによる pn 制御を行い、有機薄膜太陽電池に最適なセルエネルギー構造の設計を行うことで、抜本的な効率向上を目指している²²。

6. 第3分子導入によるナノ構造制御

伝導度 (σ) はキャリア濃度 (n) とキャリア移動度 (μ)

Figure 25. (Upper left) 3rd co-evaporant molecule introduction. Balls, plates, and sticks corresponds to C_{60} , H_2Pc , and 3rd molecules, respectively. (Upper right) Photocurrent enhancement by introducing 3rd molecule. (Lower) Cross sectional SEM images of $\text{C}_{60}:\text{H}_2\text{Pc}$ codeposited films without and with 3rd molecule. Crystallization and phase separation occurs by introducing 3rd co-evaporant molecule.

の積で表される $[\sigma = en\mu]$ 。セルバルク抵抗を減少させるには、 n と μ の双方を増大する必要がある。前節で述べたドーピング技術は、共蒸着膜のキャリア濃度 (n) の増大に対応する。一方、共蒸着のナノ構造制御による、光生成ホールおよび電子のルート形成は、ホールと電子それぞれの移動度 (μ) の増大に対応する。

共蒸着中の第3分子の導入によって、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た (Figure 25)²³。第3分子として、液体で、基板加熱下で、基板に付着しない有機分子を共蒸着中に3元蒸着によって共蒸発させた。

検討したすべてのドナー性分子 (無金属、鉛、アルミニウムフタロシアニンおよびルブレン) と C_{60} を組み合わせた共蒸着膜において、例外なく光電流の顕著な増大が観測された (Figure 25)。第3分子としては、ポリジメチルシラン等、10種類程度の分子で効果を確認した。

共蒸着膜は、通常分子レベル混合となるが、第3分子導入によって各成分の結晶化が促進されて、相分離を起こし、光生成電子とホールのルートが形成されるようになる。このことを、可視紫外吸収、XRD、断面SEMによって確認した (Figure 25)。適切な基板温度では、第3分子は残留しない。今回の効果は共蒸着膜の膜厚が厚くなるほど顕著に現れ、光をすべて吸収できる400 nm以上まで効果を確認した。第3分子は、基板上または基板近傍で、共蒸着膜構成分子と衝突を繰り返し、結晶化を促進していると考えている。

今後、第3分子の蒸着速度、基板温度、基板への入射角度等のパラメータの精密コントロールによって、詳細な機構を検討し、セル性能を飛躍的に向上できると考えている。

7. 分子科学の協力の必要性

最後に、分光分野や計算科学、理論を含む、分子科学が有機太陽電池分野に貢献できる研究項目の例をあげてみたい。

(1) 混合接合層の光キャリア生成・輸送過程の解明

ドナー性とアクセプター性の有機半導体の混合層におけるキャリア生成を、本文では、ドナー／アクセプター増感と簡単に述べたが、詳細なプロセスは非常に複雑で分かっていない部分が多い。励起子生成→励起子拡散→励起子解離→自由キャリア（ホールと電子）の輸送、という多段階プロセスであり、各過程の解明が必要である。以前は、オンサガー理論、ジェミネートペア、ランジュバン再結合等のキーワードで説明されてきているが、何故、高効率を示すのか、分光分野、計算科学、理論の協力による、基礎的なメカニズム解明が必要である。

(2) 励起子の分子科学

励起子拡散距離が 10 nm 程度と非常に短い理由の解明が必要である。単結晶では励起子拡散距離が数ミクロンと大きい報告もある。蒸着薄膜、ポリマー塗布膜は、多結晶膜であるため、粒界が励起子移動を妨げており、本質的に拡散距離が短いわけではないことを暗示する結果がある。 π スタッキングの方向に関係する可能性がある。また、3重項励起子は、拡散距離が長い可能性がある。励起子拡散距離が長いと、そもそも、混合接合にする必要がなく、2層接合でも高効率が得られると期待できる。

(3) 比誘電率

クーロンの式より、比誘電率が大きいと励起子が解離しやすくなるため、高い比誘電率の無機半導体、有機半導体との組み合わせというアプローチが考えられる。

(5) 金属／有機接合

低分子系有機太陽電池の曲線因子（FF）は、0.6 が限度でそれ以上の値がほとんど報告されていない。これは、セル抵抗と関係しているが、これはセルに必ず2つ存在する金属／有機接合の界面抵抗が1つの原因である。有機／金属接合の性質には、ブラックボックスの部分があまりにも多く、その解明が必要である。金属／無機半導体接合においては広大な界面科学、表面科学があるが、金属／有機半導体接合においても同様に広大な界面科学、表面科学が存在し、未開拓である。両者の大きな違いは、前者が原子が構成要素で表面、界面でダンダリングボンドを持つのに対し、後者は結合の閉じた比較的大きな分子が構成要素で表面、界面でのダンダリングボンドがないことである。

また、有機半導体の LUMO 位置は、デバイス分野では、光学的バンドギャップから求めた値を用いることが多いが、吸収から求まるのは励起子レベルである。実際に有機半導体内を動いている自由な電子のエネルギーはより高いところにあり、逆光電子分光（IPES）で求められるが、有機／金属接合を形成した時の LUMO エネルギー位置はほとんど

実測例がない。

(6) ナノ構造制御の普遍的な方法の提出

2つの分子の混合接合のナノ構造制御は、比較的最近クローズアップされてきたテーマで、実験してみないと予測ができない状態である。 π 電子の並びなど、平面分子では、分子のスタッキングの方向、異方性もからんでくる。今は、熱処理によるパーコレーション、相分離しか方法がない。

(7) デバイス物理とデバイス指向の新しい有機半導体合成化学の協力

有機ELの成功は両者の協力があつたからである。有機薄膜太陽電池でも事情は同じで、本文中でも述べたように、ドナー／アクセプター異種有機半導体の HOMO-LUMO 位置関係、および、各有機半導体の吸収波長は、有機半導体の化学構造設計によって設計できる。デバイス作製評価と新規有機半導体合成の両方行えるグループは強みがある。

8. おわりに

「エネルギーを制するものは世界を制する」という言葉があるが、21世紀という100年のスパンで考えると、太陽電池は主要エネルギー供給源、基幹産業となり現在の石油のように国家の命運を左右する可能性がある。その中で、有機薄膜太陽電池は、我が国のエネルギーの一翼を担っていく可能性が高い。そのために、有機半導体の分子科学とデバイス応用が車の両輪になって研究開発を進めることが不可欠である。

References

- (1) 山岡弘明, 日経エレクトロニクス, **2011**, 1059, 116–121.
- (2) 「塗る太陽電池, 実用化めど 三菱化学, 13年春頃発売」; 朝日新聞, 2011年7月19日.
- (3) Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183.
- (4) Hiramoto, M.; Fujiwara, H.; Yokoyama, M. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 58, 1062.
- (5) Hiramoto, M.; Fujiwara, H.; Yokoyama, M. *J. Appl. Phys.* **1992**, 72, 3781.
- (6) *Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials and Devices*, Sun S.-S., Sariciftci, N. S., Eds.; CRC Press, USA, 2005.
- (7) Spanggaard, H.; Krebs, F. C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, 83, 125.
- (8) Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. *J. Mater. Res.* **2004**, 19, 1924.
- (9) Hiramoto, M.; Kishigami, Y.; Yokoyama, M. *Chem. Lett.* **1990**, 119.
- (10) Hiramoto, M.; Suezaki, M.; Yokoyama, M. *Chem. Lett.* **1990**, 327.
- (11) Popovic, Z. D.; Hor, A.-M.; Loutfy, R. O. *Chem. Phys.* **1988**, 127, 451.
- (12) Li, G.; Zhu, R.; Yang, Y. *Nature Photonics*, **2012**, 6, 153.
- (13) Rostalski, J.; Meissner, D. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2000**, 61, 87.
- (14) Suemori, K.; Miyata, T.; Yokoyama, M.; Hiramoto, M. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 063509.

- (15) Hiramoto, M.; Yamaga, T.; Danno, M.; Suemori, K.; Matsumura, Y.; Yokoyama, M. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 213105.
- (16) Wagner, H. J.; Loutfy, R. O.; Hsiao, C. *J. Mater. Sci.* **1982**, *17*, 2781.
- (17) Laudise, R. A.; Kloc, Ch.; Simpkins, P. G.; Siegrist, T. *J. Crystal Growth* **1998**, *187*, 449.
- (18) Sakai, K.; Hiramoto, M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2008**, *491*, 284.
- (19) Hiramoto, M. *Proceedings of SPIE Vol. 7052, Organic photovoltaics IX*, San Diego, CA, USA, Augst 12–14 2008; pp 70520H-1–6.
- (20) Kubo, M.; Iketaki, K.; Kaji, T.; Hiramoto, M. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 073311.
- (21) Kubo, M.; Kaji, T.; Hiramoto, M. *AIP Advances* **2011**, *1*, 032177.
- (22) Ishiyama, N.; Kubo, M.; Kaji, T.; Hiramoto, M. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 133301.
- (23) Kaji, T.; Zhang, M.; Nakao, S.; Iketaki, K.; Tang, C. W.; Hiramoto, M. *Adv. Mat.* **2011**, *23*, 3320.

(受理日 2012 年 3 月 25 日)

平本 昌宏 (ひらもと まさひろ)

所属：分子科学研究所，ナノ分子科学研究部門，教授，工学博士

専門分野：有機半導体の光電物性と太陽電池、デバイス応用

連絡先：〒 444-8787 岡崎市明大寺町東山 5-1

電子メール：hiramoto@ims.ac.jp