

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「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」  
研究課題「有機太陽電池のための  
バンドギャップサイエンス」

## 研究終了報告書

研究期間 平成21年10月～平成27年3月

研究代表者：平本昌宏  
(自然科学研究機構分子科学研究所  
物質分子科学研究領域、教授)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

本プロジェクトの成果は、以下のように要約できる。

**有機半導体の単独、共蒸着膜の pn 制御技術を完成し、ppm 極微量ドーピングによる有機太陽電池の光電流増大ができることを実験的に証明した。**

有機太陽電池のためのバンドギャップサイエンスに関する主な成果を列挙する。

- (1) セブンナイン超高純度化技術
- (2) 0.1 ppm 極微量ドーピング技術
- (3) 有機半導体単独膜と共蒸着膜の pn 制御技術
- (4) セル内蔵電界の正確な評価・設計・製作技術
- (5) 有機/金属、有機/有機オーミック接合形成技術
- (6) ドーピングイオン化率増感の発見（予想外の成果）
- (7) 新規高  $V_{oc}$  有機半導体の開発（吉田 G）
- (8) 相分離/結晶化ルート形成技術（予想外の成果）
- (9) 1 ppm 極微量ドーピングによる光電流増大の実証
- (10) 有機/無機共蒸着セルにおける光電流増感効果の実証（伊崎 G）

学術的に重要な成果を説明する。

#### 1) 有機半導体のドーピングによる pn 制御

1 種の有機半導体をドーピングで p 型、n 型にできることが、すべての有機半導体で一般的に可能なことを証明した。これは、有機半導体を、無機半導体と同じ様に取り扱えることを意味し、有機半導体物性物理学における、重大な成果である。

#### 2) 有機半導体の共蒸着膜に対する pn 制御

有機太陽電池においては、共蒸着膜におけるドナー (A) /アクセプター (A) 増感を利用して励起子解離を行わなければならないため、共蒸着膜の pn 制御が不可欠である。この成功は、有機半導体に特有の、共蒸着膜（2 種の有機半導体の混合膜）に対するドーピングによる pn 制御という、新しい有機半導体物性物理学の一分野を開拓した意味を持つ。

さらに、ドーピング有機太陽電池の作製技術として一般的に利用できる、大きなブレイクスルーである。

#### 3) ドーピングイオン化率増感の発見

有機半導体のドーピングイオン化率は 10%以下と低いが、イオン化率増感によってシリコンレベルの 100%にできる。励起子を解離するために研究代表者が 1991 年に提案した混合接合（バルクヘテロ接合）の、ドーピング版に相当する。

#### 4) ppm 極微量ドーピングによる光電流増大の実証

ドーピング効果が数 ppm レベルで発現するのは、無機半導体では常識であるが、有機太陽電池において、実験的に証明されたのは世界で初めてである。今後の、有機太陽電池の効率向上の基礎となる成果である。

3 グループの研究を融合することによる、有機太陽電池の効率向上を行った。

吉田 G において開発した、1V の高い開放端電圧を示す新しい有機半導体を、平本 G のドーピング技術と組み合わせ、伊崎 G の無機半導体太陽電池の考え方と解析方法を、有機太

陽電池に直接適用することで、(i) ドーピングのみによって内蔵電界形成した pin タンデムセルで効率 2.4%、(ii) 新しい有機半導体による有機 pn ホモ接合セルで、開放端電圧 1 V、効率 3.8%が得られた。

## (2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. M. Kubo, M. Hiramoto et al., “Conduction-type Control of Fullerene Films from n-type to p-type by Molybdenum Oxide Doping”, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 073311 (2011).  
M. Kubo, M. Hiramoto et al., “pn-Homojunction Formation in Single Fullerene Films”, *AIP Advances*, **1**, 032177 (2011).

概要:

非常に酸化されにくく、p 型化は困難とされていたフラーレン( $C_{60}$ )を、 $MoO_3$ ドーピングによって世界で初めて p 型化することに成功し、さらに、pn ホモ接合  $C_{60}$  の作製にも成功した。これを契機として、ほぼすべての有機半導体のドーピングによる pn 制御が可能であることが実証された。これは、有機半導体も p 型、n 型を組み合わせたデバイスが自由自在に製作できることを証明しており、20世紀の無機半導体と同様、21世紀の有機半導体エレクトロニクスの開花に道筋をつける成果である。

(注) 本成果は、国際的にも驚きを持って受け止められ、3年間ですでに合計 42 件の引用がある。また、有機トランジスタの第一人者である Bao により、以下の具体的引用が行われている(Z. Bao et al., *ACS Applied Materials and Interface*, **5**, 2337 (2013).)。

“The high electron affinity of  $MoO_3$  makes it possible to p-dope  $C_{60}$ . Indeed, it was previously reported that coevaporation of  $MoO_3$  with  $C_{60}$  shifted the Fermi level of  $C_{60}$  toward its HOMO. (上記前者論文引用) The Fermi level shift was measured with a Kelvin probe and confirmed by the different band bending location in undoped  $C_{60}$  and doped  $C_{60}$  photovoltaic cells. Also, solar cells based on the homojunction of  $MoO_3$  doped  $C_{60}$  and Ca doped  $C_{60}$  were demonstrated. (上記後者論文引用)”

(注2) 本成果は、Invited Review として M. Hiramoto, M. Izaki et al., *Electronics*, **3**, 351-380 (2014).にまとめてある。

(注3) 本成果は、日本経済新聞社の「技術トレンド調査」において、9 位という高い評価を受けた。この調査は、2011 年 3 月から 5 月に公表された 34 件の主要な新技術を対象とし、実用性・市場性・新規性・学術性・話題性の観点から、日本経済新聞社が組織した外部の専門家と科学技術振興機構の技術移転プランナーが評価し、この成果は、新規性と学術性において特に高い評価を受けました。

2. N. Ishiyama, M. Hiramoto et al., “Tandem Organic Solar Cells Formed in Co-deposited Films by Doping”, *Org. Electron.*, **14**, 1793-1796 (2013).  
Y. Shinmura, M. Hiramoto et al., Ionization Sensitization of Doping in Co-deposited Organic Semiconductor Films, *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 183306 (2014).

概要:

有機太陽電池においては、励起子解離のために、2種の有機半導体が混合された共蒸着膜が用いられることから、共蒸着膜そのものに対する pn 制御が不可欠である。本成果では、3元蒸着により共蒸着膜を pn 制御する技術の世界で初めて開発し、ドーピングのみによるセル作

製にも成功した。驚くべきことに、ドーピング効率(ドーピングした分子数に対する生成キャリア数の割合)は、単独有機半導体では 10%以下であるが、共蒸着膜ではドーピングイオン化率増感が起こり、シリコン無機半導体に匹敵する 100%のドーピング効率を得られることが分った。本成果は、有機半導体のドーピング技術に全く新しい展開をもたらすものである。

3. 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).

概要:

無機太陽電池と同じ少数キャリア拡散の原理で動作する pn ホモ接合有機太陽電池を、世界で初めて作製した。わずか 1 ppm の極微量ドーピングで、セル抵抗低減と光生成キャリアの再結合抑制によって、セルの光電流を増大できることを示した。すなわち、ドーピングがセル特性向上に有効であることを、実験的に証明した。本成果は、ドーピング技術が、将来の有機太陽電池の効率向上に非常に有効であることを実証するものである。

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

(新産業の創出への手掛かりなど出口を見据えた基礎研究から、企業化開発の手前までを含め、科学技術イノベーションに大きく貢献する成果など)

1. T. Kaji, C. W. Tang, M. Hiramoto et al., “Co-evaporant Induced Crystalline Donor:Acceptor Blends in Organic Solar Cells”, *Adv. Mater.*, **23**, 3320-3325 (2011).

特許:「有機混合膜の共蒸着液体を用いた結晶化法」嘉治寿彦、平本昌宏、特願 2011-088465、H23. 4. 13、出願者:自然科学研究機構

概要:

有機太陽電池では、ドナー性とアクセプター性の有機半導体を混合した共蒸着膜を用いる必要があるが、光電流発生には、光生成した電子とホールをそれぞれの電極まで別々に輸送するルートが形成されていることが不可欠である。今回、共蒸着時、真空中で溶媒として働く第3共蒸着分子導入によって、共蒸着膜の相分離/結晶化が起こってルート形成され、有機太陽電池の光電流が根本的に増大できることを発見した。これは、高効率有機太陽電池作製に直接つながる基盤となる技術である。

(注1)本成果は、応用物理学会講演奨励賞、応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会奨励賞の2件の受賞につながっている。

(注2)本成果を発展させた研究を、JST/ALCA プロジェクトにおいて行っている。

(注3)本成果は、有機太陽電池の世界的研究者である、米国 Rochester 大学の C. W. Tang との共同研究である。

2. M. Kubo, M. Hiramoto et al., “Invertible Organic Photovoltaic Cells with Heavily doped Organic/Metal Ohmic Contacts”, *APEX*, **5**, 092302 (2012).

N. Ishiyama, M. Hiramoto et al., “Tandem Photovoltaic Cells Formed in Single Fullerene Films by Impurity Doping”, *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 233303 (2012).

概要:

有機太陽電池の内蔵電界をドーピングのみによって自由自在に設計・製作する方法を確立した。すなわち、ショットキー接合、pn ホモ接合、pin 接合、 $p^+$ ,  $n^+$ (ハイドロップ)有機/金属オーミック接合、 $p^+n^+$ 有機/有機オーミック接合を、自由に有機セルバルクに形成できるようになった。

すなわち、無機太陽電池と同様のセル内蔵電界設計が有機太陽電池でも行える基盤技術を完成した。これは、有機半導体ではこれまでに例がなかった、今回全く新しく開発された技術である。

3. 河野隆広、吉田郵司 他、「カルバゾール骨格を用いた新規な Push-Pull 型 p 型半導体材料の合成と有機薄膜太陽電池への応用」、第 60 回応用物理学会春季学術講演会、27p-G18-1 (2013).

概要:

開放端電圧  $V_{oc}$  が 1 V に達する新しい有機半導体を、分子内にドナー／アクセプター置換基を導入することにより開発・合成した。これにより、高効率の有機太陽電池の作製が非常に容易になった。本プロジェクトにおいても、この有機半導体を用いたセルに、ドーピング技術を応用することで、効率 3.8%を得た。

## § 2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### ①「平本」グループ

##### 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
平本 昌宏	自然科学研究機構 分子科学研究所	教授	H21.10～
嘉治 寿彦	同上	助教	H21.10～H26.11
池滝 何以	同上	博士研究員 (IMS フェロー)	H21.10～H22.12
新村 祐介	同上	研究員	H22.4～
久保 雅之	同上	研究員	H22.4～
横山 和弥	同上	研究員	H22.4～H25.3
安念 小百合	同上	研究補助員	H22.4～H22.9
宮脇 真紀子	同上	研究補助員	H22.8～H23.3
大坪 裕子	同上	研究員	H22.9～H23.3
杉原 英美	同上	研究補助員	H23.1～
能岡 聡	同上	研究員	H23.7～H25.3
山品 洋平	同上	研究員	H25.4～H26.7
菊地 満	同上	研究員	H25.4～
安部 健一	同上	研究員	H25.11～H26.3
石山 仁大	同上	博士課程学生	H22.4～H25.3
大橋 知佳	同上	博士課程学生	H26.4～

##### 研究項目

1. イレブンナイン超高純度化技術の確立
2. 1 ppm 極微量ドーピング技術とドーパント探索
3. 有機半導体純度評価技術の確立
4. 有機半導体物性評価法の確立
5. 単独有機半導体の pn 制御技術の確立
6. 単独有機半導体の pn ホモ接合形成
7. ケルビンバンドマッピング-キャリア濃度測定技術-
8. オーミック接合形成技術の確立
9. 共蒸着有機半導体の pn 制御技術
10. 相分離/結晶化技術
11. 効率 15%有機太陽電池の開発
12. 高い開放端電圧セル
13. 有機タンデム太陽電池の開発
14. ドーピングとナノ構造制御の結合による高効率化
15. ドーピング増感と機構解明
16. 無機太陽電池と同原理で動作する有機太陽電池
17. 1 ppm 極微量ドーピングによるセル光電流増大と機構解明

②「伊崎」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
伊崎 昌伸	国立大学法人 豊橋技術科学大学 大学院工学研究科 機械工学	教授	H21.10～
中野 裕美	国立大学法人 豊橋技術科学大学 研究基盤センター	准教授	H22.4～
笹野 順司	国立大学法人 豊橋技術科学大学 大学院工学研究科 機械工学	助教	H21.10～
渡瀬 星児	地方独立行政法人 大阪市立工業研究所	研究主任	H21.10～
品川 勉	地方独立行政法人 大阪市立工業研究所	研究員	H21.10～
渡辺 充	地方独立行政法人 大阪市立工業研究所	研究員	H21.10～

研究項目

1. 有機半導体/無機半導体ヘテロ界面のバンドギャップサイエンス
2. 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

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
吉田 郵司	産業技術総合研究所 環境・エネルギー分野 研究企画室	研究企画室長	H21.10～
原 浩二郎	産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター	主任研究員	H21.10～
甲村 長利	同上	研究員	H22.4～
河野 隆広	同上	博士研究員	H22.4～H25.9
伊藤 英輔	同上	テクニカル	H25.10～
近松 真之	産業技術総合研究所 フレキシブルエレクトロニクス 研究センター	主任研究員	H26.1～

研究項目

1. 励起子解離サイエンスの確立
2. 双極子を用いた電荷分離機構の検討
3. 電荷分離層および電荷輸送層の機能分離型太陽電池の設計
4. 太陽電池用新規有機半導体開発

(2)国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

国内

- 1) 東京大学 松尾研究室:高  $V_{oc}$  有機半導体(テトラセン誘導体:iPr-TIDS,Hex-TIDS)の提供を受け、セル特性の評価を行った。
- 2) 分子研 平等研究室:JST 先導的計測分析技術・機器開発プログラム「次世代質量イメージングのための UV マイクロチップレーザーを用いた計測システムの開発との協力で、 $C_{60}$  純度決定、ドーパント存在状態の評価を行った。
- 3) 京都大学 佐川研究室:大気下光電子分光法による有機半導体のHOMOレベル評価を行った。
- 4) 大阪府立大学 内藤研究室:セル抵抗、シャント抵抗の解析ソフトの提供、インピーダンス分光によるセル特性解析を行った。(CREST 領域内共同研究)
- 5) 分子研 山本研究室:ドーピングした有機半導体薄膜の FET による移動度評価の共同研究

国外(有機太陽電池を世界的に牽引するグループとネットワークを形成)

- 6) Rochester 大学 C. W. Tang 教授、嘉治寿彦助教が(H22. 3ヶ月間滞在し、第3分子導入による相分離/結晶化のアイデアを得た。)
- 7) Y. Yang 教授(UCLA)と協議および講義(H22)
- 8) Dresden 大学 K. Leo 教授、相互訪問、博士論文審査、学生相互滞在
- 9) フランス CNRS Lincot 教授、相互訪問、長期留学共同研究(伊崎 G)

産業界

- 10) フロンティアカーボン(株): $C_{60}$ ,  $C_{70}$  結晶化精製技術の共同研究(実際に販売(商品名 nanom purple, nanom orange))
- 11) 積水化学(株):有機/無機ハイブリッド太陽電池の研究(H24-H26)
- 12) ソニー(株):有機太陽電池の技術相談(H23 年度)
- 13) 三菱化学(株):有機半導体物性測定/フラーレンの超高純度化技術(H22 年度)
- 14) (株)クラレ:有機薄膜太陽電池素子の高効率化(H21 年度)
- 15) その他:H21からの企業技術相談:35件

## § 3 研究実施内容及び成果

### 3.1 セブンナイン超高純度化技術(分子研 平本 G)

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、機能を充分発揮させるためには、精製によって、シリコン太陽電池のセブンナイン(7N; 99.99999%)レベルに、超高純度化する技術が不可欠である。有機半導体の精製に用いられる、温度勾配電気炉を用いたトレインサブレーション法を1気圧のガス中で行うと、炉心管内に対流が発生し、有機半導体を超高純度の単結晶の形で析出させることができる(図1)。この方法で得たC<sub>60</sub>単結晶は、2次イオン質量分析(SIMS)、温度制御脱離質量分析(TPD-mass)によって、純度7N以上であることを確認した。また、キャリア濃度測定(3.4節)でも7N純度を確認した。さらに、1 ppm(6N相当)の極微量ドーピングによってセル特性を向上できた結果も、母体有機半導体が6N以上純度であることを支持している。

空気からの酸素、水も不純物として働き、有機半導体の電気物性に大きく影響することが分っており、その除去が研究推進に不可欠であった。本CRESTで購入した蒸着装置内蔵グローブボックス(図2(a))は、酸素0.5 ppm以下、水0.1 ppm以下に保つことができ、ほぼ両不純物の影響を除去できた。ケルビンプローブ(図2(b))をグローブボックス内に設置した結果、空気に1度でもさらしたときには不可能であった、再現性の非常に良いフェルミレベルの測定ができるようになった。

有機半導体の電子材料レベルの高純度化は、セル性能の本質的な向上に非常に重要で、このセブンナインC<sub>60</sub>とメタルフリーフタロシアニン(H<sub>2</sub>Pc)との共蒸着膜を用いると、共蒸着膜厚を1ミクロン以上まで厚膜化でき、入射した可視光のほぼすべてを有効利用できるため、20 mA/cm<sup>2</sup>近い短絡光電流、変換効率5.3%を得ることができる(論文23, 解説26)。

1年目のH21年にすべての典型有機半導体材料の超高純度化と酸素の除去が可能になったことが、本プロジェクト研究の強固な基礎となった。本成果により、有機半導体の超高純度化が有機デバイスの高性能化に必須であることが、国内、国外学会に認識された。7N フラーレン単結晶サンプルは、フロンティアカーボン(株)より市販されている。

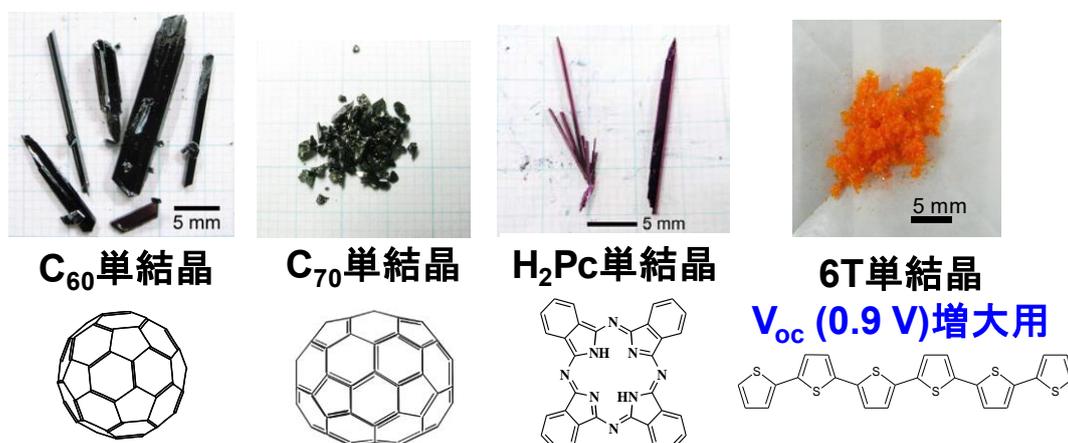


図1 セブンナイン(7N; 99.99999%)有機半導体単結晶の写真

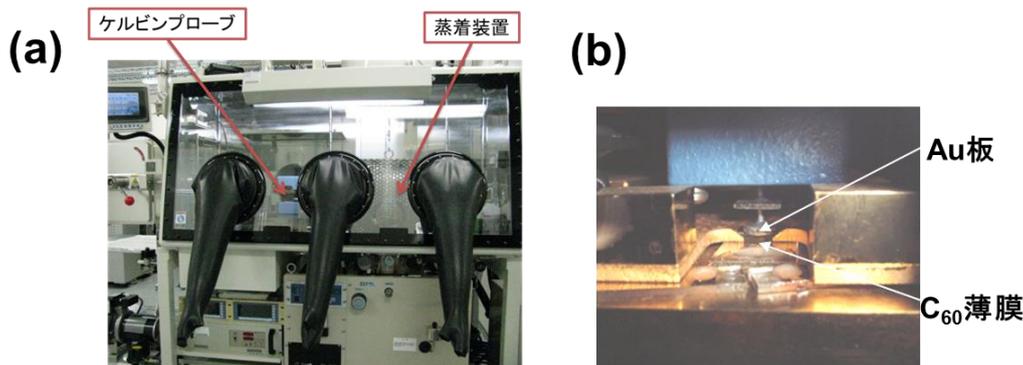


図2 (a)グローブボックス内蔵蒸着装置の写真 (b)ケルビンプローブの写真  
 基準 Au 板と有機半導体薄膜がコンデンサを形成し、接触電位差を mV 精度で決定し、有機半導体のフェルミレベル ( $E_F$ ) を決定できる。

### 3. 2 1 ppm 極微量ドーピング技術とドーパント探索(分子研 平本 G)

ドーピングは、有機半導体とドーパントを共蒸着することで行った (表 1)。単独有機半導体だけでなく、2種以上の有機半導体の共蒸着膜に対してドーピングすることも考え、蒸着装置内に4つの蒸着源と水晶振動子膜厚計(QCM)を設置し、4種の材料の蒸着速度を独立にモニターできるように仕切り板を設けた。極微量でドーピングを行う必要があるため、QCMからの出力をPCに取り込んでディスプレイに表示し、非常にゆっくりとした膜厚の変化をモニターし、体積比で9 ppm までの極微量ドーピングができるように工夫した (図3 (a)) (論文 23)。さらに、回転板シャッター (図3 (b)) を用いて蒸着レートを1/100まで下げる工夫を行い、0.1 ppm(100 ppb)までの極微量ドーピングができる技術とノウハウをH22~H25年の間に徐々に確立した。

アクセプタードーパントとして、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{FeCl}_3$ を見出し、有機ドーパント (F4-TCNQ; 既知) とともに用いた。ドナードーパントとして  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  を見出した。

プロジェクト開始後、1年以内に  $\text{MoO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、2年後に  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、3年後に  $\text{FeCl}_3$  を見出し、ドナーとアクセプタードーパントがそろったことが、本プロジェクト推進の大きな力となった。これらの材料は、有機 EL のホール注入層、電子注入層として使用されていた材料をドーパント材料として転用したものである。10 ppm 以下の極微量ドーピング技術を持っているのは、世界中で当研究室のみである。

アクセプタードーパント				ドナードーパント
$\text{MoO}_3$	$\text{V}_2\text{O}_5$	F4-TCNQ	$\text{FeCl}_3$	$\text{Cs}_2\text{CO}_3$
$2 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-1} \text{ nm s}^{-1}$ (0.1 ppm-50,000 ppm)				

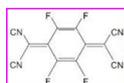


表 1 ドーパントと蒸着速度

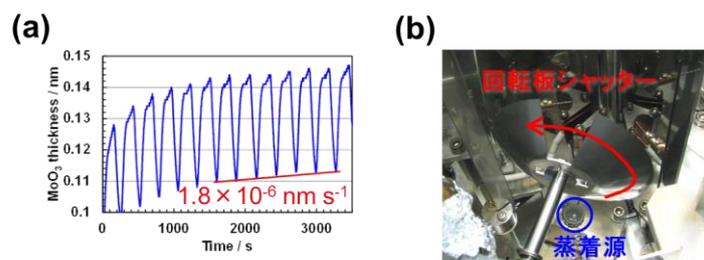


図3 (a)PC モニタリングした  $\text{MoO}_3$  ドーパントの蒸着速度 (9 ppm)  
 (b)スリットの開いた回転板シャッター

### 3.3 有機半導体単独膜のpn制御技術(分子研 平本 G)

#### (1)pn制御技術の確立

まず、有機太陽電池の基幹材料である  $C_{60}$  について、pn 制御技術を確立した (論文 3)。完全な pn 制御とは、1種の有機半導体をドーピングのみで p 型、n 型にできることを意味する。酸化モリブデン( $MoO_3$ )を共蒸着ドーピングした。フェルミレベル( $E_F$ )はケルビン法により酸素を完全に除去した条件で測定した。 $MoO_3$  蒸着膜の  $E_F$  は 6.7 eV と非常に深く (図 5 右端)、 $C_{60}$  の価電子帯 (6.4 eV) から十分電子を引き抜く能力を持つ (図 5 左端)。実際、ノンドープ  $C_{60}$  の  $E_F$  はバンドギャップ中央より上に位置するが、 $MoO_3$  を 3,000 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に近づき、5.9 eV となり、p 型化した (図 5 左端)。p 型化はセルの光起電力特性からも確認した (論文 3)。 $C_{60}$  は非常に酸化されにくく、p 型化できたことは、世界的に大きな驚きを持って受け止められた。

$MoO_3$  と  $C_{60}$  の比率 1:1 の共蒸着膜は、強く着色して茶色になり、電荷移動(CT)錯体が形成されていることが明らかになった (図 6 上)。図 6 中に、この段階で考えた初歩的なドーピング機構を示す。基底状態で CT 錯体 ( $C_{60}^{+} \cdots MoO_3^{-}$ ) が形成される。室温の熱エネルギーで  $C_{60}$  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。これは、シリコンに対するホウ素(B)ドーピングの機構のアナロジーとして考えることができる (図 6 下)。なお、炭酸セシウム( $Cs_2CO_3$ )は、 $C_{60}$  を n 型化できるドナー性ドーパントとして働く (論文 10, 18)。この場合は、裏返しの機構となる (図 6 右)。

フラーレン類の他にも、フタロシアニン類 (論文 8)、有機太陽電池材料、電子・ホール輸送材料 (論文 16) に対して、pn 制御が可能である (図 5)。フタロシアニンに代表される電子供与性有機半導体 (図 5 青色網かけ) は、p 型しか示さないと長年認識されてきた。しかし、それは空気からの酸素がアクセプターとして働いているためで、完全に酸素を除去した条件では  $Cs_2CO_3$  ドーピングで容易に n 型化した。これは、長く有機半導体に携わってきた研究代表者にとっては、予期はしていたものの、改めて驚く結果であった。

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、一般的に可能であることを実証した (論文 23、総説 26)。

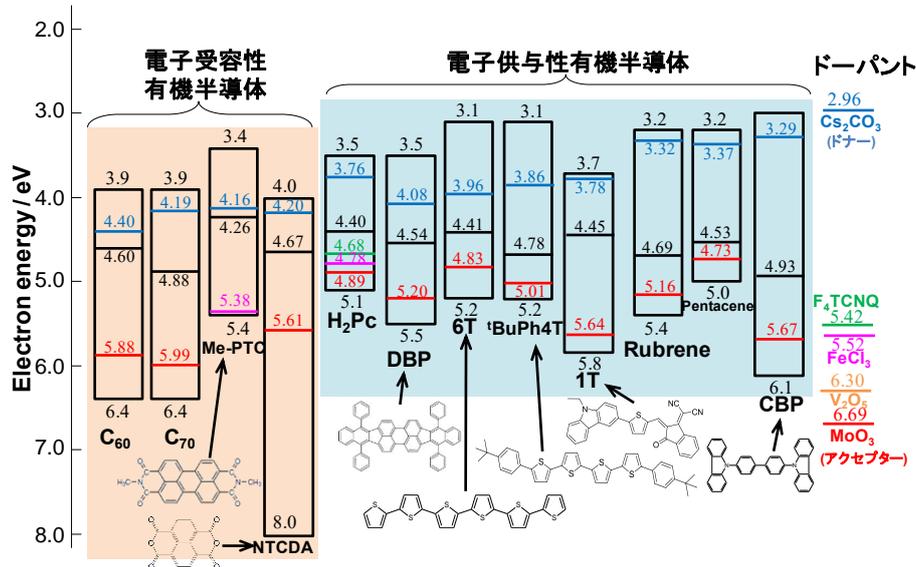


図 5 代表的有機半導体の pn 制御。黒線がノンドープ、赤線が  $MoO_3$  アクセプタードープ、青線が  $Cs_2CO_3$  ドナードープ時のフェルミレベル位置を示す。ドーピング濃度 3,000 ppm。

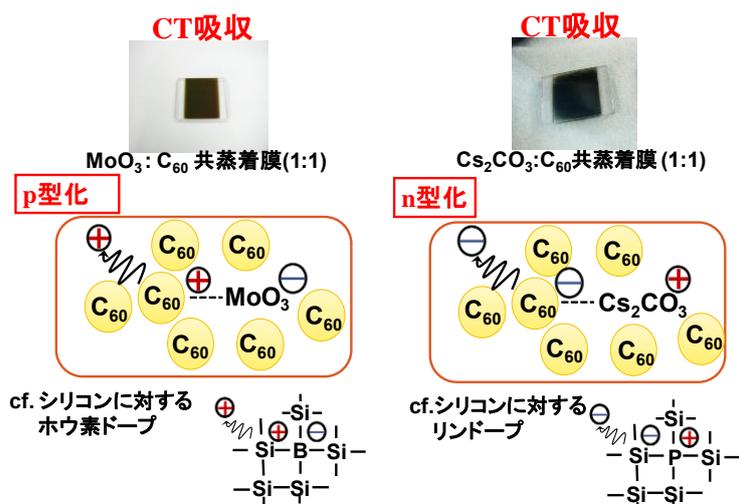


図6 p型化（左列）とn型化（右列）のドーピング機構

## (2) 単独有機半導体のpnホモ接合形成

$C_{60}$ をドーピングによって、p型、n型の両伝導タイプに制御できたので、 $C_{60}$ 単独膜中にpnホモ接合を作り込む試みを行った（論文6）。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（図7）。ITO電極から光照射すると（図8左）、ITO寄りでは $C_{60}$ の吸収（黒線）と一致した波長域で、中央では吸収の端で、Ag寄りでは、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8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、 $C_{60}$ の吸収に一致してくる。

以上の結果は、光電流が生じる活性領域が、 $MoO_3$ -/ $Cs_2CO_3$ -ドーピング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20）が、単独 $C_{60}$ 薄膜中に形成できていると結論できる。pnホモ接合は、半導体デバイス作製の基本で、有機太陽電池の内蔵電界設計の基礎となる。なお、メタルフリーフタロシアニン( $H_2Pc$ )に関しても、pnホモ接合の形成を確認している（論文8）。

フラーレン( $C_{60}$ )は、電子受容性が強く、非常に酸化されにくく、電子を引き抜きにくいことから、p型化は不可能とみられていた。ところが、今回、 $MoO_3$ を用いることで世界で初めてp型化できた。これは、予想外の結果であり、世界的にも驚きをもって受け止められた。論文3(p- $C_{60}$ )、論文6(pnホモ $C_{60}$ 接合)は、3年間ですでに合計42件の引用があり、有機トランジスタの世界的第一人者であるBaoにより、論文中(Z. Bao et al., *ACS Appl. Mat. Interface*, **5**, 2337 (2013).)に具体的に引用された。

“The high electron affinity of  $MoO_3$  makes it possible to p-dope  $C_{60}$ . Indeed, it was previously reported that coevaporation of  $MoO_3$  with  $C_{60}$  shifted the Fermi level of  $C_{60}$  toward its HOMO. (論文3) The Fermi level shift was measured with a Kelvin probe and confirmed by the different band bending location in undoped  $C_{60}$  and doped  $C_{60}$  photovoltaic cells. Also, solar cells based on the homojunction of  $MoO_3$  doped  $C_{60}$  and Ca doped  $C_{60}$  were demonstrated. (論文8)

また、Y. Wangらによっても論文中(*Synth. Metals*, **161**, 2628 (2012).)に具体的に引用された。

“Recently, Kubo et al. reported that by doping  $C_{60}$  with  $MoO_3$  can control the conduction-type of  $C_{60}$  from n- to p-type (論文3). Because of  $MoO_3$  is likely to extract electrons from the valence band of  $C_{60}$ , the CT complex, i.e., [ $C_{60}^+ : MoO_3^-$ ], could also be formed between  $C_{60}$  and  $MoO_3$  as described in Ref (論文8).”

これまで、有機半導体へのドーピング研究は多く行われてきたが、もともとp型性を示している有機半導体にアクセプタードーピングを行い、p型性を強める研究がほとんどで、n型をp型に反転させたり、完全なpn制御(1種の有機半導体をドーピングのみでp型、n型にできること)を行

った例はほとんどなかった。今回の結果は、有機半導体全部に対して、完全な pn 制御が可能なことを実証した、ユニバーサルな結果である。有機半導体のレベルを無機半導体のレベルに大きく近づける成果といえる。

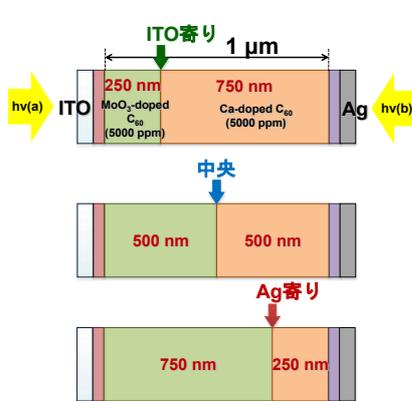


図7 C<sub>60</sub> 単独膜中へのドーピングによるpnホモ接合の作り込み。接合位置が、ITO電極寄り、中央、Ag電極寄りの、3つのセルを作製した。

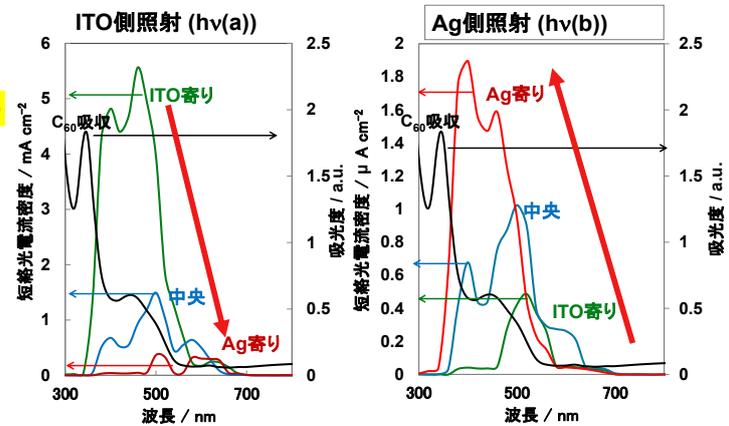


図8 pnホモ接合セルの作用スペクトル。左はITO側照射、右はAg側照射。

### 3.4 ケルビンバンドマッピング –キャリア濃度とイオン化率–(分子研、平本 G)

ドーピングによるバンドの曲がりは、ケルビン法によって直接測定できる(図10)。ITO電極とp型有機半導体膜の接合を考える。まず、フェルミレベル( $E_F$ )は、ITOと有機膜で一致する。両者が一致するために、界面近くでバンドが曲がるが、真空準位( $E_{VAC}$ )は、その曲がりに応じてシフトする。ケルビン法で測定される仕事関数は、 $E_{VAC}$ と $E_F$ の差であるため、空乏層でのバンドの曲がりを正確に反映して変化する(赤両矢印)。すなわち、積層膜厚を、例えば、5、20、50 nmと変えて、その都度ケルビンプローブによって測定すれば、バンドの曲がりを直接マッピングできる。

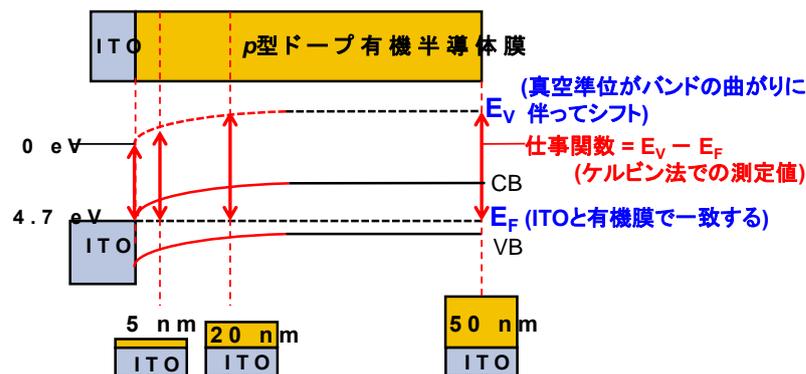


図10 ケルビンバンドマッピングの原理

図11に、C<sub>60</sub>をMoO<sub>3</sub>ドーピングによってp型化した場合と、C<sub>s<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></sub>ドーピングによってn型化した場合のバンドの曲がりの測定結果(△と○)を示す(論文25)。これを上下ひっくり返すと、金属/有機界面のエネルギー構造を直接描画できることになる。さらに、このバンドの曲がりから、 $W_{dep} = (2 \cdot 0 V_{bi} / eN)^{1/2}$  の関係を用いて、キャリア濃度(N)を定量的に求めることができる。ここで、 $W_{dep}$ 、 $V_{bi} \cdots \epsilon \cdots \epsilon_0$ は、それぞれ、空乏層幅、内蔵電界、比誘電率、真空の誘電率である。図11の実線

はポアソン方程式に基づいた2次理論曲線で、測定値と良くフィットし、キャリア濃度を正確に決定できる。

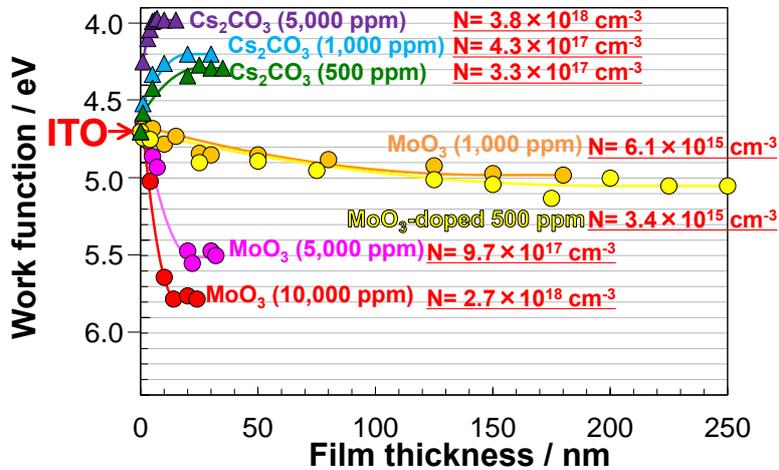


図11 C<sub>60</sub>をMoO<sub>3</sub>ドーピングによってp型化した場合と、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>ドーピングによってn型化した場合のバンドベンディングの測定結果(△と○)とポアソン式からの理論曲線(実線)

図12(a)に、キャリア濃度のドーピング濃度依存性を示す。n型性、p型性を問わず、キャリア濃度を10<sup>16</sup>から10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>の間でコントロールできていることが分かる。なお、C<sub>60</sub>は、ノンドープ状態で弱いn型性を示すため、500 ppmのアクセプター(MoO<sub>3</sub>)ドーピングでn型性が補償され、キャリア濃度が最低値を示している。

キャリア濃度から、ドーピングした分子数に対する発生したキャリア数で定義されるドーピング効率を求めることができる(図12(b))。ドーピング効率は、ドーパントの電荷からC<sub>60</sub>に発生した電荷が、室温の熱エネルギーで自由キャリアになる確率(イオン化率)を意味している。C<sub>60</sub>において、ドナードーパントCs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>では約10%の値が得られた。アクセプタードーパントMoO<sub>3</sub>では約3%であった。有機半導体に対するドーピングでは、多くのドーパントが10%以下の値を示す。シリコン(Si)におけるリン(P)、ホウ素(B)ドープの室温のイオン化率は100%近いので、それよりもかなり小さい。イオン化率が小さいことは有機半導体特有の性質に起源を持つ。

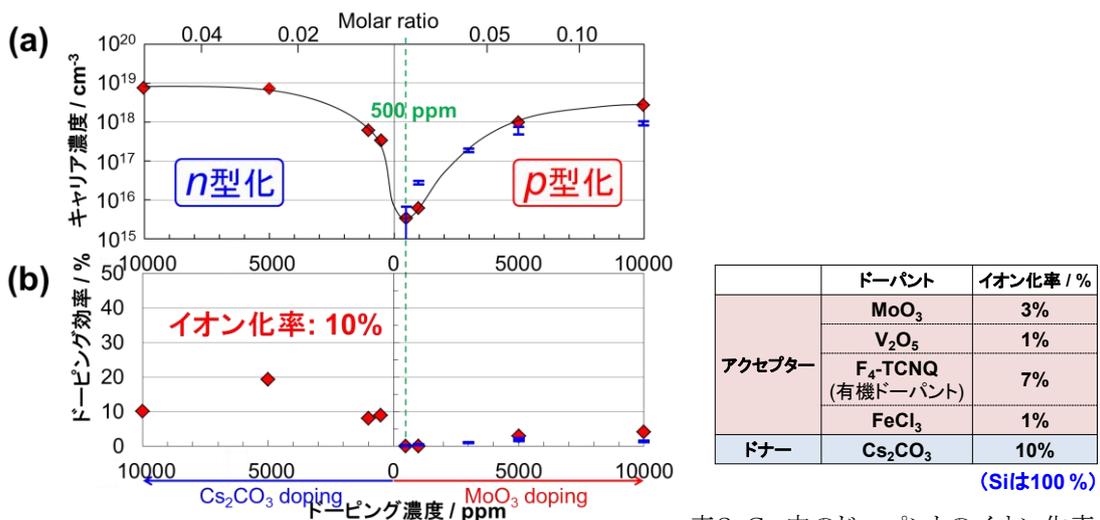


表2 C<sub>60</sub>中のドーパントのイオン化率

図12 キャリア濃度(a)とドーピング効率(b)のドーピング濃度依存性

図13左に、Si 中のイオン化ドナー( $P^+$ )のプラス電荷の周りの電子オービタルを示す。Si の比誘電率 $\epsilon$ は 12 と大きく、 $P^+$ の周りの電子オービタルの半径は 3.3 nm と計算できる。これは、室温の熱エネルギーで容易にプラスとマイナス電荷が分離する Wannier 励起子と同じ状況であり、この場合、電子は容易に室温の熱エネルギーで  $P^+$ から離れ、自由になることができる。今回の場合と励起子とのただ一つの違いは、 $P^+$ のプラス電荷が結晶格子中に空間的に固定されていることである。

一方、図13右に示した、 $C_{60}$  中への  $Cs_2CO_3$  ドーピングでは状況が異なる。 $C_{60}$  の比誘電率 $\epsilon$ は 4.4 と小さく、イオン化ドナー( $Cs_2CO_3^+$ )のプラス電荷から強い引力を受け、電子オービタルの半径はわずか 0.5 nm と計算できる。これでは、電子はほとんどイオン化ドナーのプラス電荷から自由になれない。しかし、この場合、幸運なことに、 $Cs_2CO_3$  ドーピングによって CT 錯体 [ $C_{60}^- \cdots Cs_2CO_3^+$ ] が形成され、正負電荷は隣接する分子に分離される。これは、CT 励起子と同じ状況であり、室温の熱エネルギーによって、 $C_{60}$  上のマイナス電荷は  $Cs_2CO_3^+$  から離れ自由になることができる。ただ、Si ほど大きな電子オービタルの半径は得られないので、イオン化率は Si より小さな 10% 程度の値になる。有機半導体における小さなイオン化率は、イオン化ドナーのプラス電荷のまわりの電子オービタルの半径が小さいため、より強い引力を受けるためと説明できる。本質的には、これは、有機半導体の小さな比誘電率 $\epsilon$ に起因している。なお、有機半導体では、電子オービタルがドーパントイオンに近接しているため、イオン化ドーパントの性質がイオン化率の値に大きな影響を及ぼすと推定できる(表2)。

ケルビンバンドマッピング法により、有機半導体中のドーパントのイオン化率を、系統的に調べた研究はこれが初めてである。

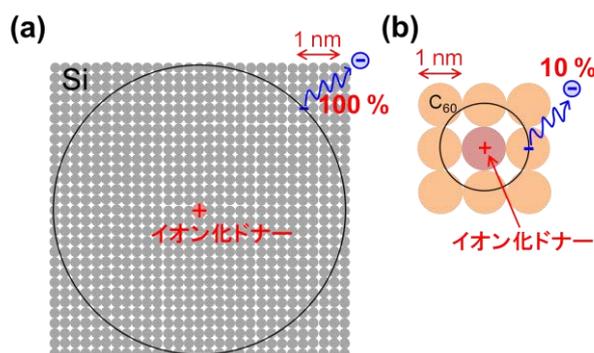


図 13 (a) シリコン中のイオン化ドナー( $P^+$ )のプラス電荷から弱い引力を受ける電子オービタル  
(b)  $C_{60}$  中のイオン化ドナー( $Cs_2CO_3^+$ )のプラス電荷から強い引力を受ける電子オービタル  
 $C_{60}$  の場合、小さい比誘電率のためイオン化率が低い。

### 3.5 有機/金属電極オーミック接合形成技術(分子研 平本 G)

デバイスに必ず 2 つ以上存在する金属電極/半導体接合をいかにオーミック化するかは、無機半導体と同様、有機半導体においても大きな問題である。pn 制御技術を応用すれば、有機/金属接合をオーミック化することができる。図 1 4 に、 $H_2Pc$  と  $C_{60}$  から成る 2 層セルを用いた例を示す(論文 9)。金属電極との界面近傍 10 nm のみに、 $Cs_2CO_3$  は 5% (50,000 ppm)、 $MoO_3$  は 1% (10,000 ppm) 高濃度ドーブ (ハイドーブ) し、 $p^+$ /金属、 $n^+$ /金属接合を作る。ここで+は、ハイドーブであることを示す。通常のセル (図 1 4 (a)) と逆に積層したセル (図 1 4 (b)) を作製した。界面ハイドーブすると、常に高い曲線因子 (FF)、整流性が得られる (図 1 4 (c) (d) 赤線)。特に、逆積層の場合は、ITO/ $C_{60}$  界面に逆バリアが存在するため、ほとんど光起電力特性を示さないが (図 1 4 (d) 青線)、界面ハイドーブによって劇的に回復する (図 1 4 (d) 赤線)。図 1 5 に、ITO/ $n^+-C_{60}$  界面をケルビンバンドマッピングによって実測したエネルギー図を示す。0.34 eV の高さの逆バリアが存在するが、ハイドーブによって、空乏層幅が 5 nm と非常に薄くなっているため、電子がトンネリングで通り抜けられるようになり、オーミック化する。

高濃度ドーピングによって金属電極にオーミック接合を形成する方法は、無機半導体で一般に行われてきたが、有機半導体に対しても有効であることを今回実証した。

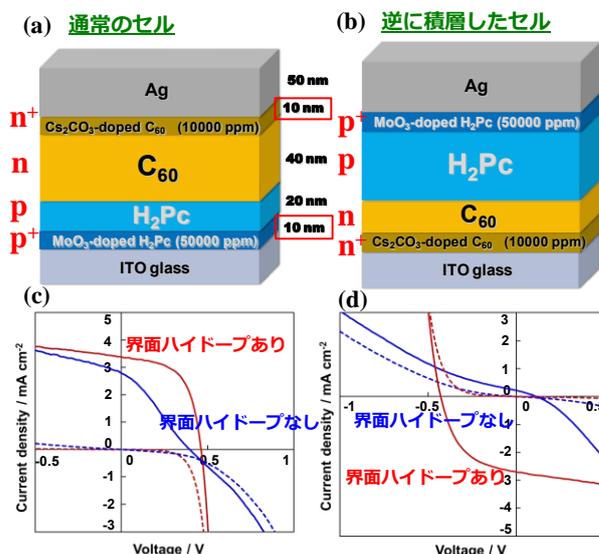


図 14 (a) (b) 順積層セルと逆積層セルの構成  
両セルに全く同じ電極(ITO, Ag)を用いた  
(c) (d) 電流-電圧特性  
赤色は界面ハイドープがある場合の性能

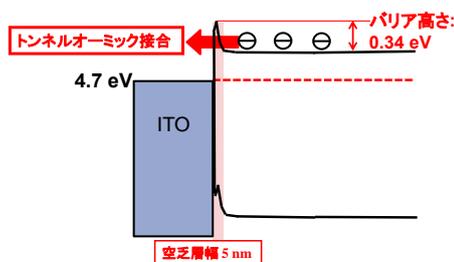


図 15 ITO/n<sup>+</sup>-C<sub>60</sub> 界面のバンドマッピングによる実測エネルギー構造

### 3. 6 有機半導体共蒸着膜の pn 制御技術(分子研 平本 G)

#### (1) 共蒸着膜の pn 制御

有機半導体の単独膜において pn 制御が自由に行えることを示した。しかし、有機太陽電池に応用するには、もう一歩先に進まなければならない。なぜなら、単独の有機半導体では、生ずる光電流量が非常に小さいからである。有機太陽電池では、ドナー(D)/アクセプター(A)有機半導体の共蒸着膜中で起こる、光誘起電子移動による D/A 増感(図 16)(平本、応用物理, **77**, 539 (2008)。)を利用して、実用レベルの光電流量を得る。

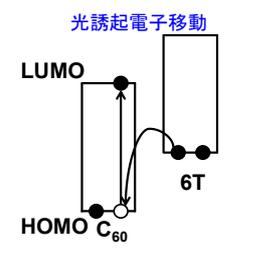


図 16 光誘起電子移動によるドナー(D)/アクセプター(A)増感  
HOMO-LUMO が平行にずれた 2 種の有機半導体を組み合わせると、光誘起電子移動によってフレンケル励起子が CT 励起子となり、実用レベルの光電流量が得られる。

研究代表者は、ドーピング技術を有機太陽電池に対して応用する場合、2つの有機半導体から成る共蒸着混合膜を、1つの半導体とみなしてドーピングを行うアイデアが有効ではないかと考えた。この方法をとれば、共蒸着膜は全バルクで励起子が分離するため、「励起子が分離しない」という有機太陽電池特有の問題がなくなり、無機太陽電池と同様の取り扱いができるようになる。

図 17 左に、H<sub>2</sub>Pc と C<sub>60</sub> 共蒸着膜(H<sub>2</sub>Pc:C<sub>60</sub>)へのドーピングによる pn 制御の例を示す。共蒸着膜のフェルミレベル(E<sub>F</sub>)は、C<sub>60</sub> と H<sub>2</sub>Pc のバンドギャップのオーバーラップした、C<sub>60</sub> の伝導帯(CB)と H<sub>2</sub>Pc の価電子帯(VB)の間、すなわち「共蒸着膜のバンドギャップ」の中で動くことが分かった。すなわち、ドナー性ドーパント(Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、アクセプター性ドーパント

( $V_2O_5$ )のドーピングによって、 $E_F$ はそれぞれ、4.19 eV までマイナスシフトして  $C_{60}$  の伝導帯下端に近づき、4.91 eV までプラスシフトして  $H_2Pc$  の価電子帯上端に近づいた。今回使用した  $Cs_2CO_3$  と  $V_2O_5$  は、 $H_2Pc$  と  $C_{60}$  の両方に対して n 型化、または、p 型化する能力を持つ。 $H_2Pc$  と  $C_{60}$  の両方で生成した電子、または、ホールは、それぞれ、 $C_{60}$  の伝導帯、 $H_2Pc$  の価電子帯に緩和して集まるので、 $E_F$  が「共蒸着膜のバンドギャップ」内で動くことが理解できる (図 17 右)。

共蒸着膜の pn 制御技術の確立によって、一連の基本接合が共蒸着膜中に作り込めるようになった。実際、n 型、p 型ショットキー接合 (論文 18)、pn ホモ接合 (論文 20)、 $p^+$ 、 $n^+$  有機/金属オーミック接合、 $p^+in^+$ ホモ接合 (論文 19)、 $n^+p^+$ 有機/有機オーミック接合、タンデムセルなどが自由自在に作製できるようになった。

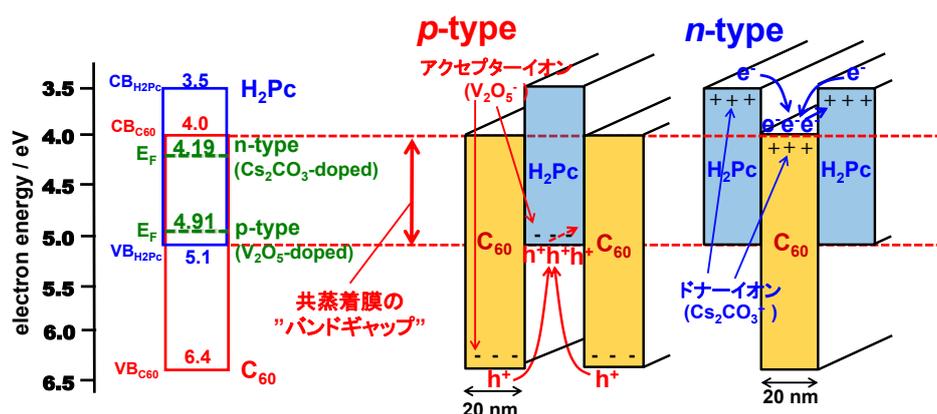


図 17 左： $H_2Pc:C_{60}$  共蒸着膜へのドーピングによる pn 制御  
フェルミレベル ( $E_F$ ) は「共蒸着膜のバンドギャップ」の中で動く。  
右：共蒸着膜におけるドーピング機構

## (2) 有機/有機オーミック接合

単独膜、共蒸着膜を問わず、有機半導体薄膜に  $n^+p^+$ ハイドープ接合層を設けると、有機/有機ホモ接合をオーミック化できる。図18に、 $C_{60}:6T$  共蒸着膜 (論文 19) に  $MoO_3$  を 5%ハイドープして  $p^+$ 型化した層と、 $Cs_2CO_3$  を 5%ハイドープして  $n^+$ 型化した層を接合した  $n^+p^+$ 接合の電流-電圧特性を示す。オーミックに近い特性が得られ、有機/有機オーミック接合が形成できていることが分かる。

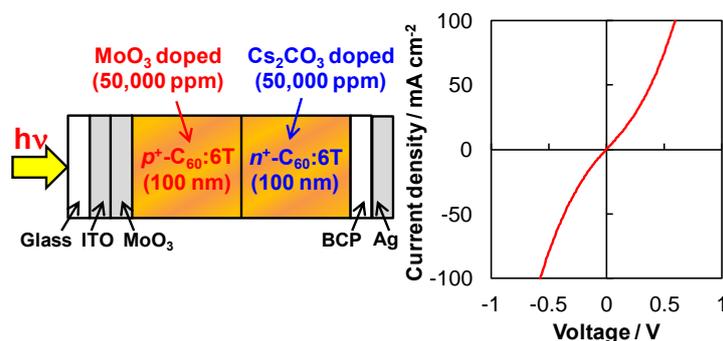


図 18  $n^+p^+$ 有機/有機オーミックホモ接合と電流-電圧特性

## (3) ドーピングのみによるタンデムセル

共蒸着膜へのドーピング技術によって、ドーピングのみによってタンデムセルを作製することができる (論文 19)。図19(a)(b)に、セル構造を示す。ここでは、一例として、 $C_{60}:6T$  (sexithiophene, 図1) 共蒸着膜を用いた。まず、シングルセルは、絶縁層(i 層)として働くノンドープ層を  $p^+$ 、 $n^+$ 層でサンド

イッチした  $p^+in^+$  構造を持つ。タンデムセルは、シングルセルを2つ連結した構造で、2つのセルの連結部分は、 $n^+p^+$ ハイドープオーミック接合となっている。

図19(c)に、シングルセル(青色)とタンデムセル(赤色)の特性を示す。シングルセルの開放端電圧( $V_{oc}$ )0.85 V がタンデム化によって 1.69 V とほぼ2倍となり、ハイドープ  $n^+p^+$ 層がセル連結に有効であることが分かる。また、このセルは、 $C_{60}$ と6Tの混合層であるため、共蒸着膜バルク全体で励起子解離が起こり、実用的な大きさの光電流量が得られ、これまでに研究例が全くないタイプのセルにもかかわらず、2.4%という比較的良好な効率が得られている。この結果は、2つの有機半導体から成る共蒸着混合膜を、1つの半導体とみなせば、無機太陽電池と同様に、ドーピングのみによって内蔵電界を設計し、予想通りのセルを作製できることを明確に示している。

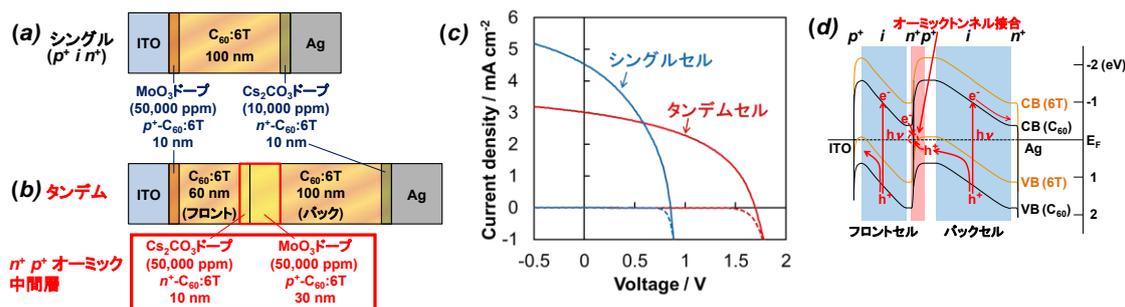


図19 (a)(b)ドーピングのみで $C_{60}$ :6T共蒸着膜中に作り込んだシングルおよびタンデムセルの構造。各ユニットセルは $p^+in^+$ 構造をもち、 $n^+p^+$ ハイドープ接合で連結されている。(c)シングルセル(青色)とタンデムセル(赤色)の特性 (d)実測に基づくタンデムセルのエネルギーバンド図

### (3) 内蔵電界の正確な設計技術

有機 pn ホモ接合のバンドマッピングは、接合の両側から攻める(図20)。すなわち、 $MoO_3$ をドーピングした  $C_{60}$ :6T 共蒸着膜上に  $Cs_2CO_3$ をドーピングした  $C_{60}$ :6T を堆積し、ケルビンプローブによって、仕事関数の膜厚による変化を測定する。逆に、 $Cs_2CO_3$ をドーピングした共蒸着膜上に  $MoO_3$ をドーピングした共蒸着膜を堆積し、仕事関数の膜厚による変化を測定する。そこから、アクセプターイオン濃度( $N_A^-$ )とドナーイオン濃度( $N_D^+$ )の値が求まり、得られた値から、ポアソン方程式に基づいて電位分布を計算できる。図20左の赤点は測定値で、黒曲線は計算によって求めた理論値である。両者は、よい一致を示し、極めて精密な pn 接合のエネルギー図を描くことができる(図20右下)(論文 27)。この結果は、接合の両側の電位分配が等しくない場合も含め、あらゆるドーピング濃度の組み合わせの pn ホモ接合の、空乏層の内蔵電界の描画、または、設計が精密にできるようになったことを意味している。有機半導体の場合も無機半導体と同じ pn 接合形成理論が適用可能であることは、ドーパントイオンが有機薄膜中で、移動せず安定に存在していることを強く支持している。

図20に描いてあるのは、図19のタンデムセルの  $n^+p^+$ ハイドープ接合で、バンドの曲がり、 $Cs_2CO_3$ ドーピング側で 3 nm、 $MoO_3$ ドーピング側で 15 nm で、トータル空乏層幅は約 18 nm と非常に薄い。そのため、トンネリングによる有機/有機オーミック接合が形成される(図18、図19)。なお、 $n$ ドープ  $C_{60}$ :6T 共蒸着膜を、 $p^+$ または  $n^+$ 共蒸着膜上に積層した場合は、仕事関数の変化は観測されない。これは、 $n$ ドープ層が絶縁層(i 層)として働いていることを示している。以上から、図19(b)のタンデムセルのエネルギー構造を精密に描画できる(図19(d))。太陽光照射下、フロントセルとバックセルそれぞれの i 層で、ドナー/アクセプター増感によって光電流が発生する。フロントセルとバックセルで生成した電子とホールは、 $n^+p^+$ オーミックトンネル接合で互いに消滅し、開放端電圧が2倍となる。

このセルは、均一な  $C_{60}$ :6T 共蒸着膜に、ドーピングのみで図12のエネルギー構造を作り込んで作製したことを再度強調しておきたい。このタイプのセル作製はこれまでに行われた例はない。こ

のコンセプトは、どのような組み合わせの共蒸着膜にも一般的に適用でき、今後の効率向上に大きく資すると考えている。

共蒸着膜へのドーピング、共蒸着中のドーピングのみによるセルを作り込みは、研究代表者オリジナルで、世界的にも行われた例はない。有機半導体の pn ホモ接合のバンドマッピングを行う方法も、今回、初めて提案された。

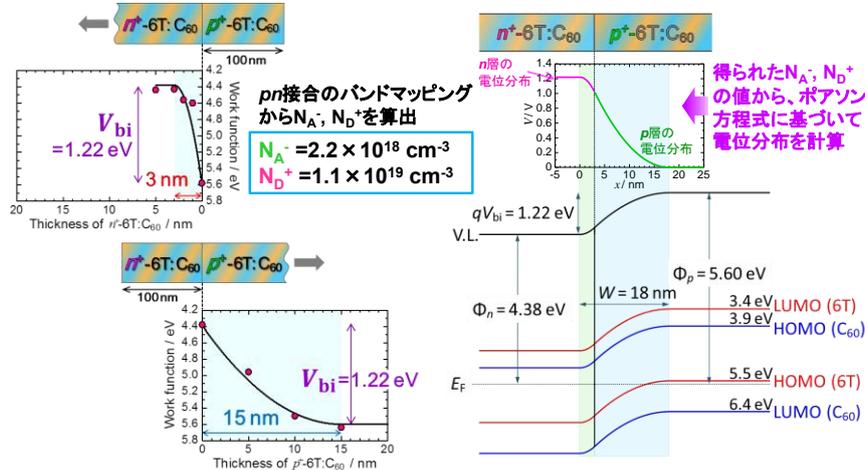


図20 左:有機 pn ホモ接合のバンドマッピング(赤点)と理論曲線(黒線)  
右: pn ホモ接合の実測エネルギー図

#### 4. 7 ドーピングイオン化率増感(分子研 平本 G)

##### (1) ドーピング増感

単独の有機半導体にドーピングを行った場合のイオン化率は、10%程度にすぎない(図12(b)、表2)。しかし、共蒸着へのドーピング(3. 6節)の研究を行っているうちに、共蒸着膜ではドーピング効率が単独膜よりも大きくなっている兆候に気づいた。そこで、本格的に検討した。

典型例として、フラーレン( $C_{60}$ )と無金属フタロシアニン( $H_2Pc$ )から成る共蒸着膜( $C_{60}:H_2Pc$ )に、ドナードーパント( $Cs_2CO_3$ )をドーピングした系について、ケルビンバンドマッピング法によってキャリア濃度を測定した。

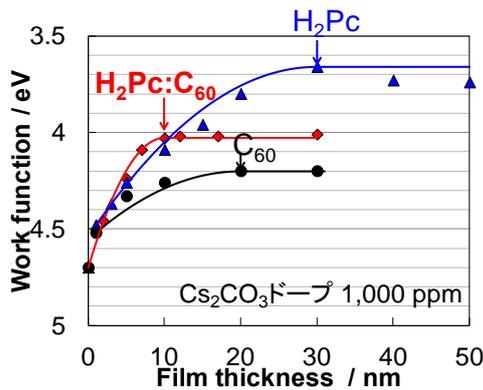


図 21  $Cs_2CO_3$  ドーピングした  $H_2Pc:C_{60}$  共蒸着膜(赤)、 $C_{60}$  単独膜(黒)、 $H_2Pc$  単独膜(青)のケルビンバンドマッピング

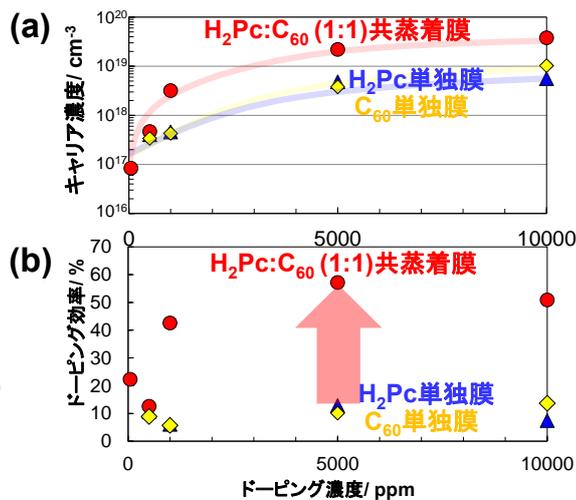


図 22 キャリア濃度(a)とドーピング効率(b)の  $Cs_2CO_3$  ドーピング濃度依存性

図21に、1,000 ppm  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  をドーピングした場合の、ケルビンバンドマッピングの結果を示す。 $\text{C}_{60}$ 、 $\text{H}_2\text{Pc}$  単独膜は、空乏層幅が 20 nm と 30nm であるが、 $\text{C}_{60}:\text{H}_2\text{Pc}(1:1)$ 共蒸着膜の空乏層幅は 10 nm と狭くなっている。キャリア濃度(N)と空乏層幅( $W_{\text{dep}}$ )の関係、 $N=(2\epsilon\epsilon_0V_{\text{bi}}/eW_{\text{dep}})^2$ から、これは、共蒸着膜の方が発生したキャリア数が多いことをダイレクトに示す結果である。図22(a)(b)に、キャリア濃度(N)とドーピング効率(ドーパントイオン化率)のドーピング濃度依存性を示す。単独膜に比べて、共蒸着膜の発生キャリア濃度は約10倍になった。その結果、ドーピングイオン化率は、単独膜の10%から、共蒸着膜では約50%と非常に増大した。 $\text{C}_{70}:\text{H}_2\text{Pc}$  系においても、同様の効果を確認した。共蒸着膜にドーピングすることでイオン化率が増大する、ドーピング増感効果が起きていることが明白になった(論文 26)。

## (2) イオン化率増感超格子モデル

$\text{H}_2\text{Pc}$ 、 $\text{C}_{60}$  への  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ドーピングにおいては、ドナードーパント( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ )は、 $\text{H}_2\text{Pc}$ 、 $\text{C}_{60}$  双方に電子を供与することができ、両者を n 型化する(図23)。ここで、 $\text{C}_{60}:\text{H}_2\text{Pc}$  共蒸着膜にドーピングした場合、赤矢印で示した  $\text{H}_2\text{Pc}$  から  $\text{C}_{60}$  への電子移動が起こり、ドーピング増感を引き起こす。

図24に、 $\text{C}_{60}:\text{H}_2\text{Pc}$  共蒸着膜を、 $\text{C}_{60}$ と  $\text{H}_2\text{Pc}$  から成る超格子と仮定した、電荷分離超格子モデルを示す。 $\text{H}_2\text{Pc}$ 、 $\text{C}_{60}$  単独膜では、イオン化率は10%で、10個に1つのドナーがイオン化しており、このときの活性化エネルギー( $\Delta E_D$ )は 0.12 eV とフェルミ分布関数から計算できる(図24左)。ここで、イオン化によって生じた電子は  $\text{H}_2\text{Pc}$  から  $\text{C}_{60}$  に電子移動するため、 $\text{H}_2\text{Pc}$  層中の平衡がずれて最終的にはすべてのドナー( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ )がイオン化して、生じた電子はすべて  $\text{C}_{60}$  側に移動する(図24右)。このモデルでは、 $\text{H}_2\text{Pc}$  がキャリア供給層として働いている。

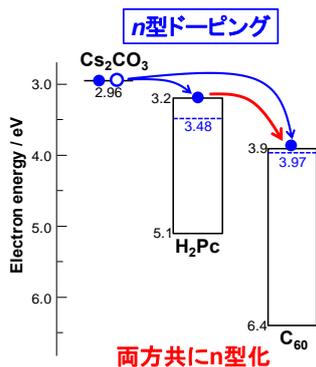


図 23  $\text{H}_2\text{Pc}$ 、 $\text{C}_{60}$  への  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  ドーピングは両者を n 型化する(青矢印)、 $\text{H}_2\text{Pc}$  から  $\text{C}_{60}$  への電子移動(赤矢印)により、ドーピング増感を引き起こす。

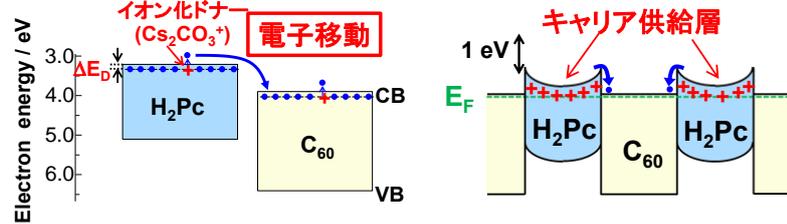


図 24  $\text{C}_{60}:\text{H}_2\text{Pc}$  共蒸着膜の電荷分離超格子モデル

## (3) イオン化率100%の達成

このモデルから、キャリア供給層である  $\text{H}_2\text{Pc}$  の割合が増えると、イオン化率が増大することが期待できる。実際、 $\text{H}_2\text{Pc}$  比を 99% ( $\text{C}_{60}$  比 1%)まで増やすにつれて、イオン化率は増大し続け、97%に達した(図25右)。有機半導体へのドーピングイオン化率は10%以下であったが、ドーピング増感効果によって、シリコン並の100%に近いイオン化率が有機半導体でも得られた。

また、 $\text{H}_2\text{Pc}$  比を増やしていくと、共蒸着膜の仕事関数が急激にマイナスシフトしていくことも観測された(図25左)。これは、超格子モデルによって合理的に説明できる(図26)。すなわち、 $\text{H}_2\text{Pc}$  比 99%(図26右)では、1%の  $\text{C}_{60}$  層に電子が蓄積し、 $\text{H}_2\text{Pc}$  比 50%(図26左)に比べて、共蒸着膜全体のフェルミレベルを押し上げたと考えられる。なお、これは、無機半導体で 1978 年に提案された変調ドーピングによる HEMT(High Electron Mobility Transistor)(参考文献:R. Dingle et al., *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 665 (1978).)のエネルギー構造と同一であり、有機半導体においても、変調ドーピ

ング超格子によって、ドーパントイオン散乱の効果を抑えた、HEMT 類似のデバイスが可能であることを暗示している。現在、ケルビンバンドマッピング法を、変調ドーピング超格子に適用し、図24の電子移動が実際に起こっていることを示唆する初歩的な結果を得ている。

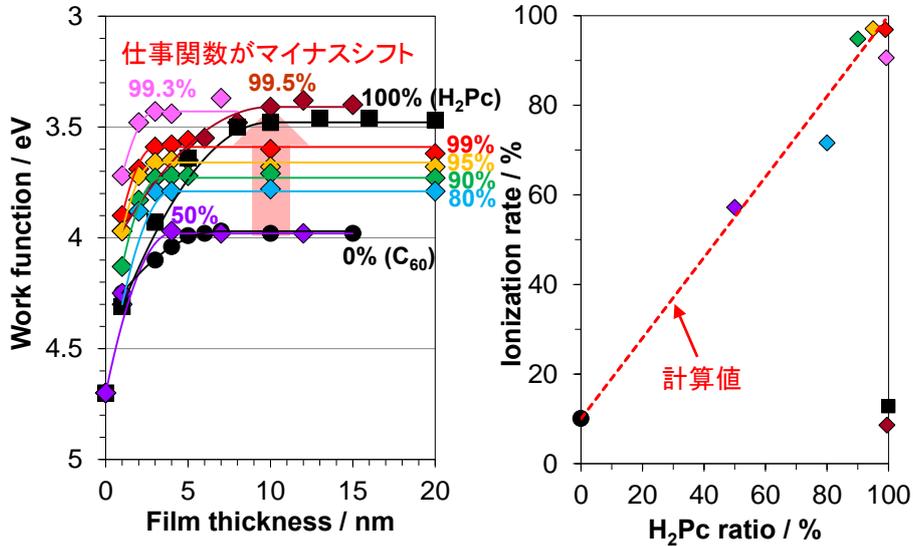


図 25 ケルビンバンドマッピングの実測結果(左)と、イオン化率の H<sub>2</sub>Pc 比依存性(右)

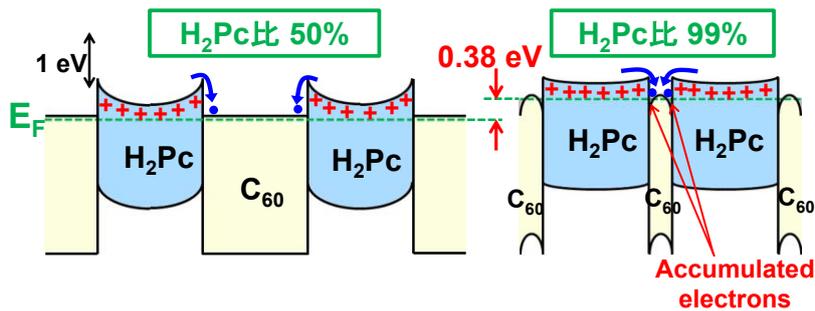


図 26 H<sub>2</sub>Pc 比 99%(右)と 50%(左)の場合の電荷分離超格子モデル

#### (4)直接カスケードイオン化モデル

ドーパントが C<sub>60</sub>/H<sub>2</sub>Pc 分子界面に存在している場合、直接カスケードイオン化過程も起こっていると推定できる(図27)。単独 H<sub>2</sub>Pc, C<sub>60</sub> 部分では、プラスイオン化ドナー(Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)に束縛された電子の活性化エネルギー( $\Delta E_D$ )は 0.12 eV で、電子軌道半径 1.6 nm に相当する(青い円)。この状態は CT 励起子に類似している。C<sub>60</sub>/H<sub>2</sub>Pc 分子界面の H<sub>2</sub>Pc 側にあるドナーは、H<sub>2</sub>Pc 分子の LUMO から C<sub>60</sub> 分子の LUMO へのカスケード的な第2段階の電子移動を起こす。この緩和エネルギーは 0.58 eV あり、前述の活性化エネルギー 0.12 eV よりも十分大きいので、容易に室温で解離できるエネルギー ( $kT = 0.026$  eV) に相当する電子軌道半径 6.5 nm (赤い半円) に広がり、イオン化する。この状態は、ワニエ励起子、または、シリコン中のドーパントの解離(図13(a)参照)に酷似している。

有機太陽電池においては、励起子を解離させるために H<sub>2</sub>Pc (D) から C<sub>60</sub> (A) への電子移動を利用する (D/A 増感)。同様に、今回のドーピング増感も、ドーパントをイオン化するために、全く同じ電子移動を利用しており、D/A 増感のドーピング版と考えて良い。

なお、アクセプタードーピングについても、同じドーピング増感現象を観測しており、これは、一般的に起こる現象であることを確認している。

ドーピング増感現象は、予想外の発見である。イオン化率増感を説明する電子移動モデルも、世界で初めての提案である。励起子を解離するために研究代表者が 1991 年に提案した混合接合

(バルクヘテロ接合)の、ドーピング版に相当する。

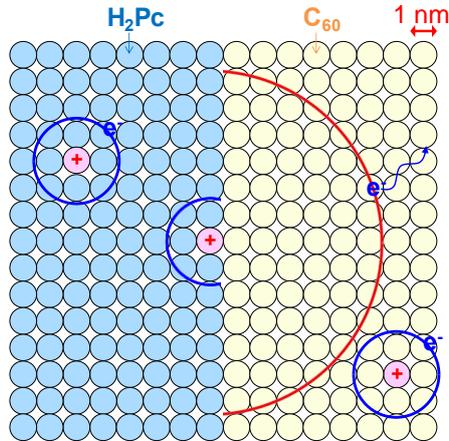


図 27 直接カスケードイオン化モデル。

### 3. 8 相分離／結晶化技術(分子研 平本 G)

伝導度( $\sigma$ )はキャリア濃度( $n$ )とキャリア移動度( $\mu$ )の積で表される [ $\sigma = en\mu$ ]。そのため、セル抵抗を減少させるには、 $n$ と $\mu$ の双方を増大する必要がある。バンドギャップサイエンスの主眼であるドーピングは、共蒸着膜のキャリア濃度( $n$ )を増大させることに対応する。一方、共蒸着膜のナノ構造制御による、光生成ホール・電子のルート形成は、ホールと電子それぞれの移動度( $\mu$ )を増大させることに対応する。

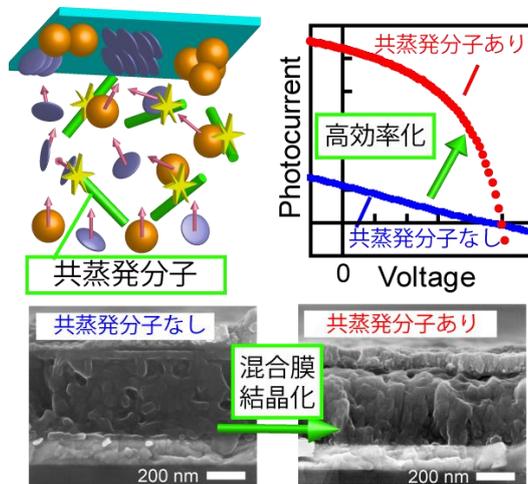


図28 第3共蒸発分子導入のコンセプト(左上)。C<sub>60</sub>:H<sub>2</sub>Pc 共蒸着膜の電流-電圧特性に対する共蒸発分子の効果(右上)、共蒸発分子導入による相分離/結晶化を示した断面 SEM 像(下)

共蒸着中に第3分子を導入することによって、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発見した(図28左上)(論文 5)。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。

検討したすべての共蒸着膜(メタルフリー、鉛、アルミニウムフタロシアニン、ルブレンとC<sub>60</sub>の組み合わせ)において、例外なく光電流の顕著な増大を観測した(図28右上)。第3分子としては、ポリジメチルシロキサン等、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ルートの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(図28下)。基板温度加熱下では、第3分子は膜に残留しない。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、結晶核形成密度を減少させることを通じて、結晶化/相分離を促進していると考えている。

ポリマー系有機太陽電池では、溶媒から塗布して作製するため、2つの有機半導体の相分離/結晶化が促進されていると考えられる。一方、蒸着薄膜では真空中成膜であるため、共蒸着膜は分子レベル混合のアモルファス状態になりやすかった。今回の、第3分子は、真空中の溶媒として働き、共蒸着薄膜の弱点を補う働きができる。本成果は、プロジェクト開始前には予想されていなかった成果である。

### 3.9 太陽電池用新規有機半導体の開発(吉田 G/平本 G)

#### (1) バルキーな置換基の導入による結晶化/相分離の最適化(吉田 G)

共蒸着層は、結晶化/相分離によって、光生成したホールと電子を別々に輸送するルート形成が必須であるが(3.8節)、過度の結晶化は針状結晶の形成などの膜質悪化を引き起こし、セル性能が低下する。今回、有機半導体にバルキーな置換基を導入し、結晶化/相分離の最適化ができることを示した。

0.9 V の高  $V_{oc}$  を示すオリゴチオフェンを用いた。

オリゴチオフェン(6T)は、 $C_{60}$  と共蒸着した場合、組成比に依存して効率が大きく変化する。例えば、6T: $C_{60}$ =1:1 の場合、強い分子凝集により、過度の結晶化(図32左)が起こり、リーク電流が生じて効率が低くなる。しかし、 $C_{60}$  リッチな 1:5 の組成比にすると、高い変換効率を示す。

今回、この過度の結晶化を抑えるために、バルキーなターシャリーブチル基 (*t*-Bu 基)を導入した分子(*t*-TTPPh2T、図32右)を合成し、共蒸着膜モルフォロジーと太陽電池特性の関連を調べた。まず、*t*-TTPPh2T では、組成比 1:1 でも過度の結晶化が抑えられ、均一な膜が形成されている(図32右)。図33に、様々なチオフェン系分子のセル変換効率と  $C_{60}$  との組成比の関係を示す。*t*-TTPPh2T (青丸)は、6T (黒丸)と異なり組成比によらず高い変換効率を示している。この様に、バルキーな置換基の導入で、過度の結晶化を抑えて、かつ、相分離を起こすという、共蒸着膜ナノ構造の最適な制御に成功した(論文 22)。

かさ高い置換基の導入で結晶化/相分離の程度をコントロールできたことは大きな成果で、分子構造の面から、共蒸着膜のナノ構造制御を行う新しい方法といえる。

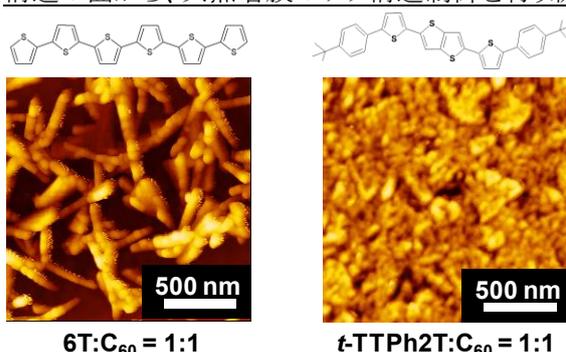


図32 6T および *t*-TTPPh2T の分子構造および  $C_{60}$  との共蒸着膜のモルフォロジー

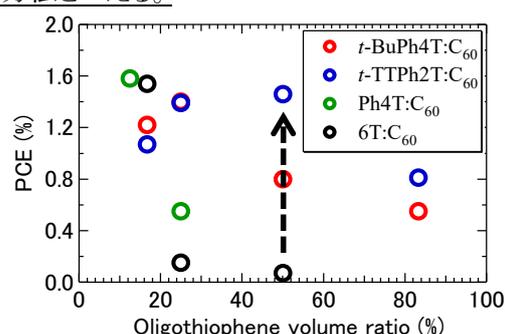


図33 各種チオフェン系分子と  $C_{60}$  の共蒸着膜の組成比と変換効率比率 1:1 で、6T: $C_{60}$ (黒丸)は低い効率しか示さないが、*t*-TTPPh2T: $C_{60}$ (青丸)は1.6%の高い効率を維持している

#### (2) 高 $V_{oc}$ 有機半導体の開発(吉田 G/平本 G)

高い  $V_{oc}$  を得るためには、開発するドナー性有機半導体の HOMO と  $C_{60}$  の LUMO のエネルギー差が大きいことが必要である(図34(a))。そのために、ドナー部位とアクセプター部位を  $\pi$  電子共役系分子スペーサーで連結した非対称 Push-Pull 型分子構造に着目した。ドナー部位に

Carbazole (Cz)骨格を、アクセプター部位に 2-(3-oxo-1-ylidene)malononitrile (OM)を、分子スパーサーにはチオフェン環を連結した分子を合成した(図34(b))。

1Tにおいて高い  $V_{oc}$ (1.0 V)を示す、1T:C<sub>60</sub> 共蒸着セル(吉田 G)、1T:C<sub>70</sub> 共蒸着セル(平本 G)の作製に成功した(図34(c))。効率 2.9%が得られた。

1 T を大量合成し、平本 G に材料を提供し、ドーピング技術により効率向上を行った(3.10節)。

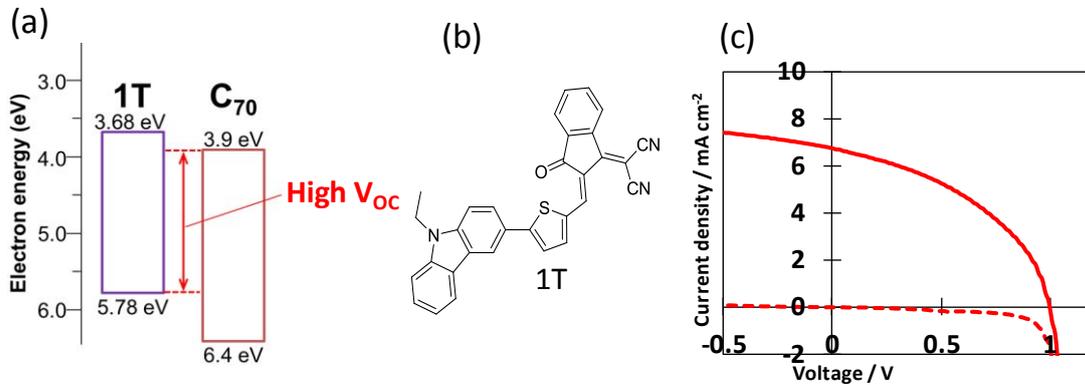


図34 (a): 1T, C<sub>70</sub> のエネルギーダイアグラム

(b): 合成した非対称 Push-Pull 型分子(1T)

(c): 1T:C<sub>70</sub> セルの電流-電圧特性

$J_{sc}$ : 6.6 mAcm<sup>-2</sup>,  $V_{oc}$ : 1.0 V, FF: 0.43, 効率 2.9%

### (3) 高 $V_{oc}$ 有機半導体とドーピング技術の融合(吉田 G/平本 G)

吉田 G で開発された 1T を用い、1V の  $V_{oc}$  を示す 1T:C<sub>70</sub> 共蒸着セル(3.9節(2))に対し、光電変換共蒸着層中に pn ホモ接合を形成するドーピング技術を応用した(図35)。p 型層に MoO<sub>3</sub> を 400 ppm 極微量ドーピングを行うことで、 $J_{sc}$  が 10 mA/cm<sup>2</sup> まで増大し、変換効率 3.8% が得られた。本系は、FF がまだ 0.39 と低く、ドーピング効果の本質を追求して、これを 0.5 に改善することで、効率 5% が期待できる。

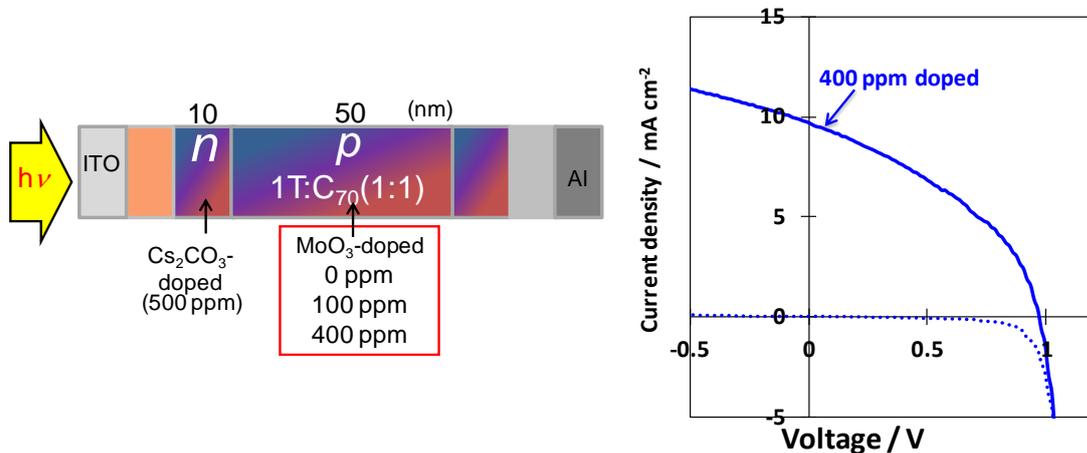


図35 1T:C<sub>70</sub>pn ホモ接合セルの構造と特性

p 層への MoO<sub>3</sub>:400 ppm ドーピングで最大のセル特性が得られた。

$J_{sc}$ : 9.8 mAcm<sup>-2</sup>,  $V_{oc}$ : 1.0 V, FF: 0.39, 効率: 3.8 %。

## 3.10 有機半導体/無機半導体ヘテロ接合セル(伊崎 G)

### (1) n-ZnO/フタロシアニン太陽電池における i-ZnO 挿入効果

有機/無機半導体ヘテロ界面での電子状態の影響を明らかにするために、n 型半導体としてバンドギャップ 3.3 eV の ZnO とフタロシアニン化合物から成るハイブリッド太陽電池を作製した。ヘテ

ロ界面での電子状態制御に関しては、伊崎はすでに、ZnO の電気化学製膜法(*Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2439 (1996).引用数約 450)を保有し、成膜条件によって電気的性質をコントロールできることを発見しており(*J. Phys. Chem., C*, **116**, 15925 (2012).)、本成果を活用した。

図36に、*n*-ZnO/H<sub>2</sub>Pc 太陽電池の特性と界面 TEM 像を示した。高抵抗 *i*-ZnO 層を導入していないセルは暗時で整流性を示すものの、順方向電流密度(+1V)が 7.8 μAcm<sup>-2</sup>と極めて小さく、ダイオード理想因子も 7.3 と大きな値を示した。また、セル特性においても J<sub>sc</sub> が 8 x 10<sup>-5</sup> mAcm<sup>-2</sup>と極めて小さいために、従来報告例のある ZnO/フタロシアニン化合物系と同様の、効率 7.5 x 10<sup>-7</sup>%にとどまった(図36下左)。

面白いことに、約 10 nm 厚の高抵抗 *i*-ZnO 層を *n*-ZnO 層と H<sub>2</sub>Pc 層間に導入すると、暗時順方向電流(+1V)は約 16 mAcm<sup>-2</sup>と約 2000 倍増加し、ダイオード理想因子は約 1.0 となった。セル特性においても、J<sub>sc</sub> が約 250 倍増大し、変換効率は約 500 倍増大した。暗時整流性と太陽電池特性に明瞭な相関が認められた。高抵抗 *i*-ZnO 層を導入すると共に、H<sub>2</sub>Pc 層厚さを最適化すると、整流性ならびに太陽電池特性はさらに改善し、変換効率 0.0016%を得た(図36右)。この値は、*i*-ZnO 層を導入しない場合の約 2,000 倍以上である。*i*-ZnO 層導入によって、*n*-ZnO/H<sub>2</sub>Pc ヘテロ界面においてスパイク型のバンドオフセットが形成(図37)されることによって、ヘテロ界面での再結合損失が抑制されたためと考えている(論文 21)。

これまで、有機/無機ヘテロ接合は、有機半導体の研究者によって行われたことしかなく、無機半導体側に何ら注意が払われてこなかった。本結果は、無機/有機接合においても、バンドアライメントが太陽電池特性に大きく影響することを初めて自らのもとにさらしたもので、無機半導体に長い経験を持つ伊崎が、有機半導体との組み合わせに挑戦することでしか得られなかった結果である。

本成果を、平本 G の pn ホモ接合セルと融合し界面再結合抑制の試みを行っている。

#### Hybrid *n*-ZnO/*i*-ZnO/phthalocyanine photovoltaic device

#### Hybrid *n*-ZnO/*i*-ZnO/phthalocyanine photovoltaic device

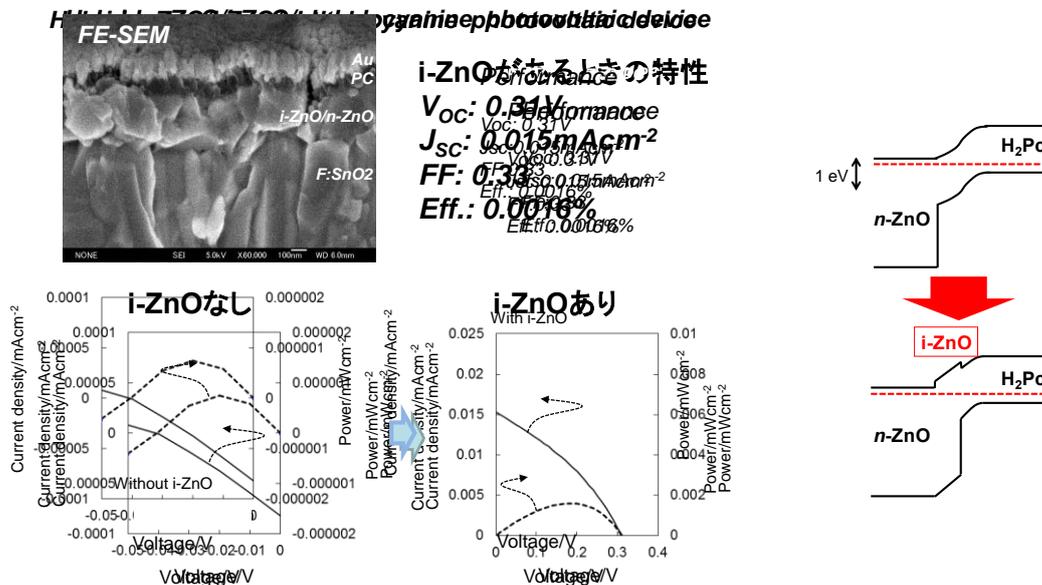


図 36 ハイブリッド *n*-ZnO/*i*-ZnO/phthalocyanine 太陽電池の断面 TEM と光起電力特性

図 37 スパイク型のバンドオフセット形成による有機/無機界面での再結合損失抑制

#### (2) 有機/無機バルクヘテロ接合太陽電池(伊崎 G)

電子ビーム蒸着により Ga-ZnO、抵抗加熱蒸着により CuPc(銅フタロシアニン)を同時に蒸着することによって Ga-ZnO:CuPc バルクヘテロ共蒸着層を形成し、このバルクヘテロ層を導入した *n*-ZnO/Ga-ZnO:CuPc/CuPc ハイブリッド太陽電池を作製した。Ga-ZnO:CuPc バルクヘテロ層を導入していない *n*-ZnO/CuPc ハイブリッド太陽電池は、暗時整流性は示すが、順方向電流密度が極め

で小さく、変換効率も  $10^{-7}$ % 台と極めて小さかった。非常に面白いことに、Ga-ZnO:CuPc 共蒸着層を導入することによって、暗時順方向電流密度は約 5000 倍増大し、ダイオード理想因子は 2.3 に改善した。また、短絡電流密度は  $0.24 \text{ mAcm}^{-2}$  に増大し、変換効率は 0.017% と 20,000 倍以上に向上した(図38)(論文 24)。

また、ケルビンフォース顕微鏡によって、光照射部分(黄色)のみ光電流発生の信号が得られ(図39)、ZnO と CuPc 界面で高効率の励起子分離による光電流発生が起こっていることを証明した。

以上の結果は、無機 ZnO / 有機 CuPc 界面において、有機半導体の共蒸着層と同様の、ドナー(CuPc):アクセプター(ZnO)増感による、励起子の高効率解離が起こっていることを示している。また、無機半導体の高い誘電率による励起子の結合エネルギーの減少も、励起子解離の促進に関与している可能性がある。

これは、無機半導体 / 有機半導体界面で、有機共蒸着膜で起こるような励起子の効率的な解離が起こることを実験的に証明した成果である。

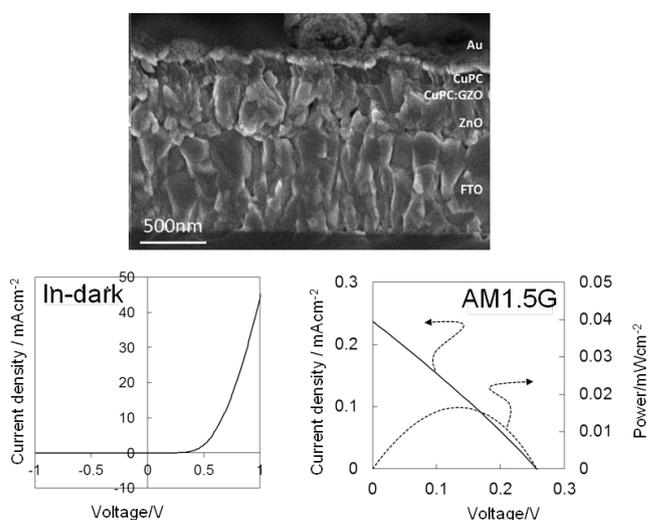


図 38 Ga-ZnO:CuPc バルクヘテロ接合を持つ太陽電池の界面 TEM と整流性光起電力特性 mA オーダーに達する光電流が初めて得られている

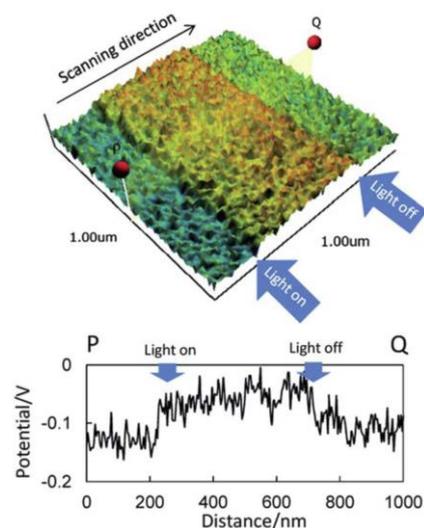


図39 ZnO:CuPc バルクヘテロ接合におけるケルビンフォース顕微鏡による光電流発生マッピング

## § 4 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 件、国際(欧文)誌 28 件)

- 1) 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 (2010).
- 2) M. Hiramoto, K. Kitada, K. Iketaki, and T. Kaji, “Near infrared light driven organic p-i-n solar cells incorporating phthalocyanine J-aggregate”, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 023302 (2011).
- 3) M. Kubo, K. Iketaki, T. Kaji, and M. Hiramoto, “Conduction-type control of fullerene films from n-type to p-type by molybdenum oxide doping”, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 073311 (2011).
- 4) K. Iketaki, T. Kaji, S. Nakao, and M. Hiramoto, “Structural studies of the codeposited i-layer of ZnPc:C<sub>60</sub> p-i-n solar cells”, *Phys. Status Solidi C*, **8**, 637-639 (2011).
- 5) T. Kaji, M. Zhang, S. Nakao, K. Iketaki, K. Yokoyama, C. W. Tang, and M. Hiramoto, “Co-evaporant Induced Crystalline Donor:Acceptor Blends in Organic Solar Cells”, *Adv. Mater.*, **23**, 3320-3325 (2011).
- 6) M. Kubo, T. Kaji, and M. Hiramoto, “pn-Homojunction formation in single fullerene films”, *AIP Advances*, **1**, 032177 (2011).  
[Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology に editor 選定]
- 7) N. Ishiyama, M. Kubo, T. Kaji, and M. Hiramoto, “Doping-based control of the energetic structure of photovoltaic co-deposited films”, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 133301 (2011).
- 8) Y. Shinmura, M. Kubo, N. Ishiyama, T. Kaji, and M. Hiramoto, “pn-Control and pn-homojunction formation of metal-free phthalocyanine by doping”, *AIP Advances*, **2**, 032145 (2012).
- 9) M. Kubo, Y. Shinmura, N. Ishiyama, T. Kaji, and M. Hiramoto, “Invertible Organic Photovoltaic Cells with Heavily doped Organic/Metal Ohmic Contacts”, *APEX*, **5**, 092302 (2012).
- 10) N. Ishiyama, M. Kubo, T. Kaji, and M. Hiramoto, “Tandem Photovoltaic Cells Formed in Single Fullerene Films by Impurity Doping”, *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 233303 (2012).
- 11) M. Izaki, T. Saito, T. Ohata, K. Murata, B. M. Fariza, J. Sasano, T. Shinagawa, and S. Watase, “Hybrid Cu<sub>2</sub>O Diode with Orientation-Controlled C<sub>60</sub> Polycrystal”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 3558-3565 (2012).
- 12) T. Kono, T. N. Murakami, J. Nishida, Y. Yoshida, K. Hara, and Y. Yamashita, “Synthesis and photo-electrochemical properties of novel thienopyrazine and quinoxaline derivatives, and their dye-sensitized solar cell performance”, *Org. Electronics*, **13**, 3097-3101 (2012).
- 13) M. Kubo, Y. Shinmura, N. Ishiyama, T. Kaji, and M. Hiramoto, “Junction Formation by Doping in H<sub>2</sub>Pc:C<sub>60</sub> Co-evaporated Films for Solar Cell Application”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **581**, 13-17 (2013).
- 14) T. Yoshioka, M. Kubo, N. Ishiyama, T. Kaji, and M. Hiramoto, “Evaluation of Carrier Concentration by C-V Measurements for p,n-Controlled C<sub>60</sub> Films”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **579**(1), 1-4 (2013).
- 15) T. Kaji, S. Nakao, and M. Hiramoto, “Effect of Co-evaporant Induced Crystallization on Needle Growth of Phthalocyanine Thin Films”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **578**(1), 63-67 (2013).
- 16) Y. Shinmura, M. Kubo, T. Kaji, and M. Hiramoto, “Improved Photovoltaic Characteristics by MoO<sub>3</sub>-doping to Thick Hole Transporting Films”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 04CR12 (4 pages) (2013)
- 17) K. Yokoyama, T. Kaji, and M. Hiramoto, “Double Co-deposited Layered Organic Photovoltaic Cells with Sensitivity Through the Visible to Near-Infrared”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 04CR06 (4 pages) (2013).
- 18) N. Ishiyama, T. Yoshioka, T. Kaji, and M. Hiramoto, “Tuning of Barrier Parameters of n-type Schottky Junction in Photovoltaic Co-deposited Films by Doping”, *Appl. Phys. Express*, **6**(1), 012301 (2013).
- 19) N. Ishiyama, M. Kubo, T. Kaji, and M. Hiramoto, “Tandem Organic Solar Cells Formed in Co-deposited Films by Doping”, *Org. Electron.*, **14**, 1793-1796 (2013).
- 20) 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).
- 21) M. Izaki, R. Chizaki, T. Saito, K. Murata, J. Sasano, “Hybrid ZnO/Phthalocyanine Photovoltaic

- Device with Highly Resistive ZnO Intermediate Layer”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 9386-9395, (2013).
- 22) Y. Shibata, T. Kono, N. Komura, Y. Yoshida, “Structural Control of Bulk Heterojunction Films Based on Oligothiophene with Sterically-Bulky Groups”, *Org. Electronics*, **14**, 1073 (2013).
  - 23) M. Hiramoto, M. Kubo, Y. Shinmura, N. Ishiyama, T. Kaji, K. Sakai, T. Ohno, and M. Izaki, “Bandgap Science for Organic Solar Cells”, *Electronics*, **3**, 351-380 (2014).
  - 24) M. Izaki, R. Hisamatsu, T. Saito, K. Murata, J. Sasano, “Hybrid Zinc Oxide:Cu-Phthalocyanine Bulk-Heterojunction Photovoltaic Device”, *RCS Advances*, **4**, 14956 (2014).
  - 25) Y. Shinmura, T. Yoshioka, T. Kaji, and M. Hiramoto, “Mapping of Band-Bending for Doped C<sub>60</sub> Films”, *Appl. Phys. Express*, **7**, 071601 (2014).
  - 26) Y. Shinmura, Y. Yamashina, T. Kaji, and M. Hiramoto, “Ionization Sensitization of Doping in Co-deposited Organic Semiconductor Films”, *Appl. Phys. Lett.*, **105**(18), 183306 (2014).
  - 27) Y. Yamashina, Y. Shinmura, N. Ishiyama, T. Kaji, and M. Hiramoto, “Mapping of Band-bending for Organic pn-Homojunctions”, *J. Appl. Phys.*, **117**, 125501 (2015).
  - 28) M. Kikuchi, Y. Shinmura, T. Kaji, T. Kono, Y. Yoshida, and M. Hiramoto, “Doping Induced Photocurrent Enhancement in Organic Solar Cells Using High Photovoltage Organic Semiconductor”, *Jpn. J. Appl. Phys.* (submitted).

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

- 1) 平本昌宏、「低分子系有機薄膜太陽電池」、日本写真学会誌、72(5)、pp (2009/10/25発行)
- 2) 平本昌宏、「有機薄膜太陽電池の最近の進展—近赤外利用技術—」、未来材料、9(11)、pp16-20 (2009)
- 3) 平本昌宏、「高性能有機太陽電池の開発」、「有機半導体素子における界面制御」小特集号、真空(*Journal of the vacuum society of Japan*)、53 (No. 1)、pp13-18 (2010)
- 4) 平本昌宏、「有機太陽電池」、電子情報通信学会誌、93(No. 3)、pp204-211 (2010)
- 5) 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)
- 6) 平本昌宏、「有機系太陽電池—材料・技術動向と課題」、特集 最新・太陽電池—普及拡大に向けた技術動向を探る、「工業材料」誌、58 (No. 4)、pp 54-57 (2010)
- 7) 平本昌宏、「p-i-n 接合を用いた高効率有機薄膜太陽電池」、化学同人(書籍)「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」、第 16 章、pp149-153 (2010)
- 8) 平本昌宏、「低分子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 第175委員会監修、小長井 誠、山口真史、近藤道雄 編著)、培風館、pp304-311 (2010)
- 9) 平本昌宏、「pin 有機太陽電池」、オーム社(書籍)「有機半導体デバイス-基礎から最先端材料・デバイスまで—(日本学術振興会情報科学用有機材料第142委員会編)、pp301-309 (2010)
- 10) 平本昌宏、「有機系太陽電池—材料・技術動向と課題」、工業材料、Vol. 4、No.4、pp54-57 (2010)
- 11) 平本昌宏、「有機薄膜太陽電池の高効率化に向けた革新的取り組み—J 会合体を用いた近赤外利用技術—」、ケミカルエンジニアリング、Vol. 56、No.3、202-205 (2011)
- 12) 平本昌宏、「炭素物質を共蒸着層に用いる太陽電池の特性」、書籍「炭素学—基礎物性から応用展開まで」、編集:田中一義、東原秀和、篠原久典、第14章5.2節、発行:化学同人、pp.460-470、10/15 発行(2011)
- 13) 平本昌宏、「低分子型有機太陽電池の耐久性向上・長寿命化に向けた取り組み」、書籍「有機デバイス・材料の耐久性向上および長寿命化技術」、発行:情報機構(株)、pp142-146、12/15 発行 (2011)
- 14) 平本昌宏、「有機薄膜太陽電池の高効率化に向けた革新的取り組み—J 会合体を用いた近赤外利用技術—」総説、[特集:次世代太陽電池開発の最前線]、月刊 ケミカルエンジニアリング、発行:化学工業社(株)56、34-37 (2011)
- 15) 平本昌宏、「有機太陽電池の動作原理」、総説、工業材料(実用化に動き出した有機薄膜太

- 陽電池の研究開発最前線)、59(9)、23-26 (2011)
- 16) 嘉治寿彦、平本昌宏、「Co-evaporant induced crystalline donor:acceptor blends in organic solar cells」、総説、Interface Newsletter 2011(界面科学技術機構会誌)、界面科学技術機構、2011/12/21 発行(Advanced Materials、23、3320-3325 (2011)より転載)
  - 17) 嘉治寿彦、「低分子有機薄膜太陽電池のための真空蒸着法の新展開」、Molecular Electronics and Bioelectronics、23(No.1)、39-44 (2012) (in Japanese)
  - 18) 嘉治寿彦、「分子拡散を利用した低分子有機半導体薄膜の結晶化と太陽電池応用」、応用物理学会有機分子バイオエレクトロニクス分科会誌、No.2、(2012)
  - 19) 嘉治寿彦、「真空蒸着法の改良による有機薄膜太陽電池の光電流向上」、月刊ディスプレイ 2012年7月号特集1 有機系太陽電池が動き出す第5章、(株)テクノタイムズ社、(2012)
  - 20) 嘉治寿彦、平本昌宏、「液体分子同時蒸発による低分子蒸着系混合膜の結晶化」、有機太陽電池開発の最前線第4章2、(株)シーエムシー出版、(2012)
  - 21) 平本昌宏、「有機薄膜太陽電池」、Molecular Science (Review)、6、A0052(分子科学会、査読あり)、(2012).
  - 22) 平本昌宏、久保雅之、石山仁大、嘉治寿彦、「ドーピングによるpn制御と有機薄膜太陽電池」、書籍「有機薄膜太陽電池の研究最前線」、監修 松尾 豊、シーエムシー出版(株)発行、第3章 第2節 pp.122-136、(発行日:2012/7/2)
  - 23) 平本昌宏、久保雅之、「低分子系有機薄膜太陽電池ードーピング技術ー」、未来材料 特集: プリントッド・エレクトロニクス材料ーエレクトロニクス材料における革命、発行: エヌ・ティー・エス(株)、第12巻6号 pp38-43、(2012)
  - 24) 平本昌宏、嘉治寿彦、「有機薄膜太陽電池」、太陽電池技術ハンドブック(第10章)、オーム社(株)出版、(2013)
  - 25) 嘉治寿彦、「短絡光電流の増大方法ー第3 共蒸発分子導入」、太陽電池技術ハンドブック(第10章細目10)、オーム社(株)出版、(2013)
  - 26) 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).
  - 27) 平本昌宏、新村祐介、「フタロシアニン単独薄膜におけるpn ホモ接合形成」、(研究所シリーズ 分子科学研究所)、0 plus E、35(4)、413-417 (2013)
  - 28) 平本昌宏、「固体型有機太陽電池の開発動向」、2013 太陽光発電技術大全 第2編第1章第5節電子ジャーナル、7月22日、2013年発行
  - 29) 平本昌宏、「有機薄膜太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」、月刊ディスプレイ、8月号特集「有機系太陽電池」、Vol. 19(No. 8) pp.55-61 (2013).
  - 30) 平本昌宏、「有機薄膜太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」、書籍「人工光合成ーシステム構築に向けての最新動向技術ー」第9.1章、監修 福住俊一、発行 シーエムシー出版、11/22 発行、pp.211-220 (2013).
  - 31) 平本昌宏、久保雅之、石山仁大、「有機薄膜太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」、特集「期待を集める有機光エレクトロニクス」月刊オプトロニクス、No.384、pp.50-54 発行(株)オプトロニクス社、12月 (2013).
  - 32) 嘉治寿彦、「共蒸発分子誘起結晶化法による有機薄膜太陽電池のドナー: アクセプター混合膜の結晶化」、応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会奨励賞 受賞記念寄稿、Molecular Electronics and Bioelectronics、24(4)、230-235 (2013).
  - 33) 平本昌宏、「有機半導体のpn制御と太陽電池応用」、Molecular Electronics and Bioelectronics、25(2)、81-96 (2014).
  - 34) 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」、分子研レターズ、分子科学の最先端、69、pp.4-7 (2014).
  - 35) 平本昌宏、新村祐介、「有機半導体のpn制御と有機薄膜太陽電池」、日本真空学会誌、58(No. 3)、pp.91-96 (2015).

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 65 件、国際会議 19 件)

\*平本 G⇒H.G. ,伊崎 G⇒I.G. ,吉田 G⇒Y.G.と示す。

◆ 国際会議

- 1) M. Hiramoto(H.G.), “Organic p-i-n Solar Cells Incorporating Seven-Nine Fullerene”, 2<sup>nd</sup> Global COE International Symposium Electronic Devices Innovation, EDIS2009, “Global Workshop on Organic Thin-Film Solar Cell”, 2009/12/7.
- 2) M. Hiramoto(H.G.), “Solar Cells Using Organic Semiconductors”, The 4<sup>th</sup> Winter School of Asian CORE – New Perspectives in Material, Photo and Theoretical Molecular Sciences, Convention Center, Hoam Faculty House, Seoul National University, Seoul, Korea, 2009/12/14-15.
- 3) M. Hiramoto(H.G.), “Organic p-i-n Solar Cells Incorporating Seven-nine Purified Fullerene”, The 5<sup>th</sup> International Workshop on Electronic Structure and Processes at Molecular-Based Interfaces (ESPMI-V), Chiba Univ., Chiba, Japan, 2010/1/15-18.
- 4) M. Hiramoto(H.G.), “Organic p-i-n solar cells Incorporating Seven-nine Purified Fullerene”, FIRST Symposium on Organic Photovoltaics, Kyoto Univ., Japan, 2010/7/7.
- 5) M. Hiramoto(H.G.), “Organic p-i-n solar cells Incorporating Seven-nine Purified Fullerene”, Organic and inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies, Toyama, Japan, 2010/6/22-25.
- 6) M. Hiramoto(H.G.), “Solar Cells Using Organic Semiconductors”, International Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials, Osaka Univ., Japan, 2010/6/1-4.
- 7) M. Izaki(I.G.), “Characterization of Electrodeposited p-Copper Oxide and the Hybrid Diode with Structural Controlled C<sub>60</sub>”, International Symposium on Renewable Energy & Materials Tailoring REMT2011, Kyoto, Japan, 2011/9/19.
- 8) M. Hiramoto(H.G.), “Photovoltaic Energy Development-Organic Thin-film Solar Cells-“, Chimie Paristech – IMS 2<sup>nd</sup> Joint Symposium: “Frontier in Molecular Science based on Photo and Material”, Chimie Paristech, Paris, France, 2011/11/7-8.
- 9) T. Kaji(H.G.), “Co-evaporant induced crystallization of donor:acceptor blends in organic solar cells”, “BIT’s 1st Annual World Congress of Nano-S&T”, 大連、中国、2011/10/4.
- 10) M. Hiramoto(H.G.), “Recent Progress on Organic Thin-Film Solar Cells”, AM-FPD 12 [The 19<sup>th</sup> International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices – TFT Technologies and FPD Materials -], Ryukoku Univ. Avanti Kyoto Hall, Kyoto, Japan , 2012/7/4-6, 2012/7/5.
- 11) M. Hiramoto(H.G.), “Bandgap Science for Organic Thin-Film Solar Cells”, International Workshop on Flexible & Printable Electronics (IWFPE), Muju Resort, Jeollabuk-do, Korea, 2012/11/14-16
- 12) M. Hiramoto(H.G.), “Photovoltaic Energy Development-Bandgap Science for Organic Thin-film Solar Cells-“, Chimie Paristech – IMS 3<sup>rd</sup> Joint Symposium: “Frontier in Molecular Science based on Photo and Material” IMS, Okazaki. Japan, 2013/2/12-13
- 13) M. Hiramoto(H.G.), “Bandgap Science for Organic Thin-Film Solar Cells”, 7<sup>th</sup> International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, M&BE7, Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, Japan, 2013/3/17-19
- 14) M. Kubo(H.G.), T. Kaji, and M. Hiramoto, “pn-Homojunction Organic Solar Cells Formed in the Thick Phase-separated Co-deposited Films by Doping”, KJF-ICOMEPE2013 (KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics), Busan, Korea, 2013/8/28-31.
- 15) M. Hiramoto(H.G.), “Bandgap Science for Organic Thin-Film Solar Cells” The 8<sup>th</sup> Aseanian Conference on Dye-sensitized & Organic Solar Cells (DSC-OPV8), Global Photovoltaic Conference 2013 (GPVC 2013), Busan, Korea, 2013/11/24
- 16) M. Hiramoto(H.G.), “Bandgap Science for Organic Solar Cells”, MANA (International Center for Materials NanoArchitectonics) Symposium 2014, March 5th-7th 2014, Tsukuba, Japan, 2014/3/5-7
- 17) M. Hiramoto(H.G.), “Bandgap Science for Organic Solar Cells”, EMN (Energy Materials

Nanotechnology) Meeting on Photovoltaics, January 12th-15th 2015, Orlando, FL, USA, 2015/1/12-15

- 18) M. Hiramoto(H.G.), “Bandgap Science for Organic Solar Cells”, JSPS-DST, Asian Academic Seminar and School 2015, “Spectroscopy, Theoretical Chemistry and Chemistry of Materials”, March 6th-10th 2015, Indian Association for the Cultivation of Science, Kolkata, India, 2015/3/6-10
- 19) 平本昌宏(H.G.)、「第5回PHOENICS国際シンポジウム」、「有機半導体のpn制御と有機太陽電池への応用」、熊本大学百周年記念館、2015/2/27

◆ 国内会議

- 1) 池滝何以(H.G.)、嘉治寿彦、平本昌宏、「有機薄膜太陽電池のナノ構造制御」、日本化学会第90回春季年会、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)、近畿大学、2010/3/26(依頼講演)
- 2) 平本昌宏(H.G.)、「有機太陽電池の可能性と現状」、岡山大学理学部コラボレーション棟、2009/10/30
- 3) 平本昌宏(H.G.)、「低分子系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「分子エレクトロニクスのニュートレンド」、産業技術総合研究所臨海副都心センター、2009/11/10
- 4) 平本昌宏(H.G.)、「有機薄膜太陽電池の高効率化に向けた革新的取り組み」、第24回高分子エレクトロニクス研究会講座「エネルギーを支えるデバイス技術の新展開」、東京理科大学森戸記念館、2009/11/11
- 5) 平本昌宏(H.G.)、「有機薄膜太陽電池の最新技術」、第34回顔料物性講座「エコロジーを実現するための顔料応用技術」、東京塗料会館、2009/11/12
- 6) 平本昌宏(H.G.)、「有機薄膜太陽電池の現状と将来」、第30回表面科学セミナー「グリーンテクノロジー、表面科学の新たな挑戦」、東京理科大学森戸記念館、2009/11/13
- 7) 平本昌宏(H.G.)、「有機薄膜太陽電池の現状と将来」、高分子学会関東支部湘北地区懇話会 旭硝子(株)AGCモノ作り研修センター、2009/11/16
- 8) 平本昌宏(H.G.)、「有機薄膜太陽電池の現状と将来」、第20回光物性研究会、大阪市立大学学術情報総合センター、2009/12/11
- 9) 平本昌宏(H.G.)、「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、2010/3/11
- 10) 平本昌宏(H.G.)、「低分子系有機薄膜太陽電池の最近の進展」、高分子学会主催「基礎から学ぶ有機半導体材料・有機電子デバイス Part 3」、東京大学、2010/7/23
- 11) 平本昌宏(H.G.)、「Hole-transport highway in phthalocyanine:C<sub>60</sub> i-interlayer」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、2010/7/17
- 12) 平本昌宏(H.G.)、「高効率有機薄膜太陽電池の実現に向けて」、分子科学研究所－豊田中央研究所 研究交流会、豊田中央研究所、2011/6/7
- 13) 平本昌宏(H.G.)、久保雅之、嘉治利彦、「pnホモ接合を有するC<sub>60</sub>薄膜太陽電池」、第8回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム、岐阜じゅうろくプラザ日本学術振興会第175委員会、2011/6/30
- 14) 平本昌宏(H.G.)、「有機薄膜太陽電池におけるバルク接合界面」、第5回分子科学会シンポジウム 埋没界面が分子科学に何をもたらすか、岡崎コンファレンスセンター、2011/6/29
- 15) 平本昌宏(H.G.)、基礎講座「有機薄膜太陽電池の基礎」、日本学術振興会第175委員会第8回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム、岐阜じゅうろくプラザ、2011/7/1
- 16) 平本昌宏(H.G.)、「有機薄膜太陽電池における光電変換」、ソニー株式会社先端マテリアル研究所(厚木第2テクノロジーセンター)招待講演、2011/7/5
- 17) 平本昌宏(H.G.)、「有機太陽電池の最前線－無機の発想を有機に－」、先端ナノデバイス・材料テクノロジー第151委員会平成23年度第1回研究会ナノ・ハイスループット分科会、大阪大学先端科学イノベーションセンター、2011/8/4
- 18) 嘉治寿彦(H.G.)、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」、2011 年秋

- 季第72回応用物理学会シンポジウム「太陽電池技術の最新の動向」、29p-M-6、山形大学小白川キャンパス、2011/8/29
- 19) 平本昌宏(H.G.)、「実用化・市場投入ステージに入った有機薄膜太陽電池」、2011年秋季第72回応用物理学会、特定テーマ「有機太陽電池」(有機分子・バイオエレクトロニクス分科内総合講演)、1p-L-1、山形大学小白川キャンパス、2011/9/1
  - 20) 平本昌宏(H.G.)、「有機薄膜太陽電池の開発」、名古屋工業大学一分子科学研究所合同講演会、名古屋工業大学23号館、2011/10/3
  - 21) 平本昌宏(H.G.)、「有機薄膜太陽電池の効率10%越えのためのシナリオ」、有機デバイス研究会 第87研究会「有機薄膜太陽電池の進展」。北九州工業高等専門学校、2011/10/28
  - 22) 平本昌宏(H.G.)、「有機太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」、2011年度後期物性研究所 短期研究会「エネルギー変換の物性科学」、東京大学物性研究所第一会議室、2011/11/14-16
  - 23) 嘉治寿彦(H.G.)、「共蒸発分子により誘起する有機太陽電池のドナー:アクセプター混合層の結晶化」、第2回  $\pi$  共役系有機エレクトロニクス材料の開発・応用に関する研究会、名古屋大学、2011/12/2
  - 24) 平本昌宏(H.G.)、「有機薄膜太陽電池の基礎と応用」、PV-Japan 2011 SEMI-Tutorial「太陽光発電技術」(有機太陽電池コース)、東京、幕張メッセ国際会議場302会議室、2011/12/6
  - 25) 平本昌宏(H.G.)、「実用化ステージに入った有機薄膜太陽電池」、第5回有機エレクトロニクス研究会講演会ー有機系太陽電池の現状と将来展望ー、福岡市、リファレンス駅東ビル7F D会場、2011/12/13
  - 26) 平本昌宏(H.G.)、「有機太陽電池:基礎から応用展望まで」、第15回 NAIST 科学技術セミナーーグリーン・デバイス・テクノロジー、奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科大講義室、2011/12/19
  - 27) 平本昌宏(H.G.)、「Organic Thin-Film Solar Cells – New-Type of Solar Cells of Printable, Paintable, and Low-Costs」、第10回ナノテクノロジー総合シンポジウム JAPAN NANO 2012 東京ビッグサイト、2012/2/17
  - 28) 平本昌宏(H.G.)、「有機薄膜太陽電池の基礎と将来展望」熊本県産業技術センター 第1回人材育成講演会、熊本県産業技術センター会議室、2012/2/24
  - 29) 平本昌宏(H.G.)、「低分子有機薄膜太陽電池の開発」、京都大学エネルギー理工学研究所北4号棟4階大会議室、2012/3/7
  - 30) 嘉治寿彦(H.G.)、「低分子有機薄膜太陽電池のための真空蒸着法の新展開」、応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会研究会「環境調和型有機デバイスのための成膜・評価技術の最前線」、産業技術総合研究所 臨海副都心センター、2012/3/9
  - 31) 嘉治寿彦(H.G.)、「有機薄膜太陽電池の新しい作製手法に関する研究開発」第6回太陽電池利活用セミナー(公財)あいち産業振興機構、名古屋 愛知県(愛知県新エネルギー産業協議会)、2012/2/22
  - 32) 平本昌宏(H.G.)、「イントロダクトリー」、第4回有機薄膜太陽電池サテライトミーティング、東京大学小柴ホール、2012/3/14
  - 33) 嘉治寿彦(H.G.)、Minlu Zhang、中尾 聡、池滝何以、横山和弥、Ching Tang、平本昌宏、「共蒸発分子誘起結晶化による有機薄膜太陽電池の短絡電流向上」応用物理学会第59回春季年会 15a-F10-1、早稲田大学、2012/3/15-18(発表 2012/3/15) (講演奨励賞受賞記念講演)
  - 34) 平本昌宏(H.G.)、「有機薄膜太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」、日本化学会第92春季年会、4C4-33、慶應義塾大学、2012/3/28
  - 35) 平本昌宏(H.G.)、パネルディスカッション「有機系太陽電池の現状と課題」、日本化学会第92春季年会、4C4-40、パネリスト:山口真史(豊田工大)、早瀬修二(九大工)、宮坂 力(桐蔭横浜大)、平本昌宏(分子研)、コーディネーター:瀬川浩司(東大)、慶應義塾大学、2012/3/28
  - 36) 平本昌宏(H.G.)、「有機太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」日本学術振興会 結晶成長の科学と技術 第161委員会 第76回研究会「太陽電池材料の結晶成長技術と最新動向」、宮崎駅前 KITEN 8F 会議室、2012/5/17

- 37) 平本昌宏(H.G.)、「有機薄膜太陽電池のエネルギー構造設計とナノ構造設計」、日本学術振興会 光電相互変換第125委員会 次世代の太陽光発電システム第175委員会 合同研究会「太陽電池材料の光電変換過程と新しい展開」、静岡大学浜松キャンパス佐鳴会館会議室、2012/5/18
- 38) 平本昌宏(H.G.)、「市場投入ステージに入った有機薄膜太陽電池」、SEMI FORUM JAPAN 2012 オーガニックエレクトロニクスセミナー、グランキューブ大阪、2012/6/13
- 39) 平本昌宏(H.G.)、「有機薄膜太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」、CREST 有機太陽電池シンポジウム ―高効率化と実用化への道―、京都大学宇治キャンパスきはだホール、2012/7/13-14(発表 7/13)
- 40) 平本昌宏(H.G.)、「高性能有機薄膜太陽電池の誕生と進化」、2012 年光化学討論会プレシンポジウム「太陽エネルギーの利用拡大に向けた光化学の挑戦」、東京工業大学大岡山キャンパスくらまえホール(主催 光化学協会)、2012/9/11
- 41) 平本昌宏(H.G.)、「有機薄膜太陽電池の基礎・設計とこれからの展開」、熊本大学自然科学研究科 AGEIN 学生主催特別講義、熊本大学工学部2号館 224 号室、2012/10/11
- 42) 平本昌宏(H.G.)、「有機系太陽電池コース」、SEMI ジャパン、SEMI Tutorial 「太陽光発電技術」、SEMI ジャパン大島ビル5F 市ヶ谷、2012/10/16。
- 43) 平本昌宏(H.G.) (チュートリアル)、「有機薄膜太陽電池 基礎と応用」、第4回 薄膜太陽電池セミナー、龍谷大学アヴァンティ響都ホール(京都)、2012/10/19(金)。
- 44) 平本昌宏(H.G.)、「低分子系有機薄膜太陽電池の最新研究」、平成 24 年度 KAST(神奈川科学技術アカデミー)教育講座 “有機系太陽電池の実証・実用化”、かながわサイエンスパーク KSP ホール、2012/12/11。
- 45) 平本昌宏(H.G.)、「有機太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」、「太陽電池と量子エレクトロニクス-発光デバイス・光物性の研究実績をどう生かすか-」、量子エレクトロニクス研究会、上智大学軽井沢セミナーハウス、2012/12/20。
- 46) 平本昌宏(H.G.)、「有機太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」、CREST「太陽光を利用した独創的グリーンエネルギー生成技術の創出」研究領域 第1回 公開シンポジウム、主催 科学技術振興機構 共催 豊田工業大学、豊田工業大学 8 号棟 3 階大会議室、2013/1/23。
- 47) 嘉治寿彦(H.G.)、平本昌宏、「様々なアクセプタを用いた有機薄膜太陽電池の共蒸発分子誘起結晶化法による光電流向上」、『電気情報通信学会 有機エレクトロニクス研究会(OME)』、ウインク愛知、2013/1/22 日。
- 48) 平本昌宏(H.G.)、「バンドギャップサイエンス」、第5回有機薄膜太陽電池サテライトミーティング、かながわサイエンスパーク(KSP) 西棟 701 会議室、2013/3/26。
- 49) 平本昌宏(H.G.)、「有機太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」、近畿化学協会機能性色素部会「次世代の色素・顔料技術、その新たな展開」、大阪科学技術センター 4 階 404 号室、2013/5/8
- 50) 平本昌宏(H.G.)、「有機薄膜太陽電池の基礎」、先導的物質変換領域(ACT-C)第 2 回領域会議 特別講演、富士ソフト アキバプラザ 5 階 アキバホール 2013/6/5
- 51) 平本昌宏(H.G.)、「共蒸着膜へのドーピングによる有機薄膜太陽電池」、CREST 有機太陽電池シンポジウム-用途開発と産業展開への道-京都大学宇治構内おうばくプラザ・きはだホール 2013/7/12
- 52) 嘉治寿彦(H.G.)、「有機薄膜太陽電池のドナー：アクセプター混合層の共蒸発分子誘起結晶化」、有機分子・バイオエレクトロニクス分科会奨励賞受賞記念講演、『第 74 回応用物理学会秋季学術講演会』、19a-C6-1、同志社大学京田辺キャンパス、2013/9/19
- 53) 嘉治寿彦(H.G.)、「共蒸発分子誘起結晶化法の研究開発とその有機薄膜太陽電池応用」、『第 4 回 有機分子・バイオエレクトロニクスの未来を拓く若手研究者討論会』、レイクフォレストリゾート、京都、2013 年 9 月。
- 54) 平本昌宏(H.G.)、「有機薄膜太陽電池の開発」、TECH Biz EXPO2013 (第 3 回次世代ものづくり基盤技術産業展)、ポートメッセ名古屋、2013/10/11
- 55) 平本昌宏(H.G.)、「有機系太陽電池コース」、PV Tutorial(SEMI ジャパン)、東京市ヶ谷

JPR ビル7階会議室、2013/10/23

- 56) 平本昌宏(H.G.)、「有機太陽電池(I)(II)」、大阪大学社会人人材教育プログラム ナノ高度学際教育研究訓練プログラム講義、大阪大学中之島センター、2013/10/29
- 57) 平本昌宏(H.G.)、「有機薄膜太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」、文部科学省「革新的ハイパフォーマンス・コンピューティング・インフラ(HPCI)の構築」HPCI戦略分野2「新物質・エネルギー創成」計算物質科学イニシアティブ(CMSI) 計算分子科学研究拠点第3回実験化学との交流シンポジウム、京都大学 福井謙一記念研究センター、2013/11/5
- 58) 平本昌宏(H.G.)、「有機半導体の pn 制御と有機薄膜太陽電池」、2013 年度後期物性研究所短期研究会「エネルギーと新材料の物性・物質科学」、東京大学物性研究所 6F 大講義室(A632)、2013/11/11-13
- 59) 平本昌宏(H.G.)、「有機半導体の基礎、特に、有機薄膜太陽電池、pn 制御」、分子工学特別講演会(京都大学化学研究所)、桂キャンパス、2013/12/10
- 60) 平本昌宏(H.G.)、「有機薄膜太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」、関西化学フォーラム「次世代太陽電池研究の最前線」、関西学院大学神戸三田キャンパス、2013/12/7
- 61) 平本昌宏(H.G.)、「有機太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」、高分子学会 有機エレクトロニクス研究会、「有機薄膜太陽電池の研究最前線」、東工大蔵前会館、2013/12/13
- 62) 平本昌宏(H.G.)、「有機半導体の pn 制御と太陽電池応用」、M&BE 研究会、「有機分子・バイオエレクトロニクスが拓く新しい世界」、キャンパスプラザ京都、2014/6/20-21
- 63) 平本昌宏(H.G.)、「有機太陽電池のバンドギャップサイエンス」、第25回東海地区光電気化学研究会、豊橋技術科学大学駅前サテライトオフィス、2014/8/5
- 64) 平本昌宏(H.G.)、「有機系太陽電池の研究最前線」、有機エレクトロニクス研究会、「有機半導体の pn 制御と有機太陽電池への応用」、JR 博多シティ会議室 9F 会議室 3、2014/12/18
- 65) 平本昌宏(H.G.)、「有機デバイス・材料研究討論会」、主催：電子情報通信学会、エレクトロニクスソサエティ、協賛：電気学会、「有機半導体の pn 制御と太陽電池応用」、自然科学研究機構岡崎コンファレンスセンター、2015/1/21

② 口頭発表 (国内会議 54 件、国際会議 7 件)

◆ 国際会議

- 1) T. Kaji (H.G.), and M. Hiramoto, “Co-evaporant induced crystallization for improving photocurrent of organic solar cells”, The 40th International Symposium on Compound Semiconductors, Kobe, Japan, 2013/5/19-23.
- 2) M. Kubo (H.G.), N. Ishiyama, T. Kaji, M. Hirmaoto, “*pn*-control in single fullerene films by doping”, The 40th International Symposium on Compound Semiconductors, Kobe, Japan, 2013/5/19-23.
- 3) Y. Shinmura(H.G.), M. Kubo, T. Kaji, M. Hirmaoto, “Quantification of Junction Parameters of Doped Codeposited Organic Semiconductors”, The 40th International Symposium on Compound Semiconductors, Kobe, Japan, 2013/5/19-23.
- 4) Y. Shinmura(H.G.), M. Kubo, T. Kaji, and M. Hiramoto, “Improved Photovoltaic Characteristics by MoO<sub>3</sub>-Doping to Thick Hole Transporting Films” (Oral), 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2012), Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan, 2012/9/25-27, (Sept. 27).
- 5) K. Yokoyama(H.G.), T. Kaji, and M. Hiramoto, “Double Co-deposited Organic Solar Cells with Sensitivity Through Visible to Near-Infrared” (Oral), 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2012), Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan, 2012/9/25-27, (Sept. 27).
- 6) T. Kaji(H.G.), S. Nakao, and M. Hiramoto, “Effect of Co-evaporant Induced Crystallization on Needle Growth of Phthalocyanine Thin Films” (Oral), KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, Sakura Hall, Tohoku Univ., Sendai, Japan,

2012/8/29-9/1.

- 7) T. Saitoh(I.G.), T. Ohata, F. b. Mohamad, J. Sasano, and M. Izaki, "CONSTRUCTION OF THE COPPER ( I ) OXIDE/C<sub>60</sub> HYBRID DIODES", PVSEC-21, Fukuoka, Japan, 12/2/2011.

◆ 国内会議

- 1) 嘉治寿彦、池滝何以、平本昌宏(H.G.)、伊崎昌伸、水田慎一郎、「Hall 効果測定の有機半導体薄膜への応用」、2010年春季第57回応用物理学会、18p-ZL-1、東海大学湘南キャンパス、2010/3/18
- 2) 久保雅之(H.G.)、嘉治寿彦、池滝何以、平本昌宏、「ケルビン法による有機半導体薄膜へのドーピング効果測定」、応用物理学会秋季年会、長崎大学、2010/9/16
- 3) 久保雅之(H.G.)、嘉治寿彦、平本昌宏、「pnホモ接合を持つC<sub>60</sub>光起電力セル」、応用物理学会秋季年会、神奈川工科大学、2011/3/25、
- 4) 石山仁大(H.G.)、久保雅之、嘉治寿彦、池滝何以、平本昌宏、「共蒸着膜の光電変換特性に対するMoO<sub>3</sub>のドーピング効果」、応用物理学会春季年会、神奈川工科大学、2011/3/25
- 5) 新村祐介(H.G.)、久保雅之、嘉治寿彦、平本昌宏、「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」、応用物理学会春季年会、神奈川工科大学、2011/3/25
- 6) 嘉治寿彦(H.G.)、M. Zhang、中尾 聡、池滝何以、横山和弥、C. Tang、平本昌宏、「玉突き結晶化による蒸着型有機太陽電池の短絡電流向上」、応用物理学会春季年会、神奈川工科大学、2011/3/25
- 7) 柴田陽生(H.G.)、當摩哲也、周 英、宮寺哲彦、大橋昇、山成敏広、吉田郵司、近藤道雄、「ZnPc:C<sub>60</sub>を用いた共蒸着膜の結晶性制御」、第58回 春季応用物理学関係連合講演会、神奈川工科大学、2011/3/25
- 8) 石山仁大(H.G.)、久保雅之、嘉治寿彦、池滝何以、平本昌宏、「MoO<sub>3</sub>ドーピングによる共蒸着膜のエネルギー構造制御」、2011年秋季第72回応用物理学会 1a-L-9、山形大学小白川キャンパス、2011/9/1
- 9) 新村祐介(H.G.)、久保雅之、嘉治寿彦、平本昌宏、「ホール輸送材料への MoO<sub>3</sub>ドーピングと光電変換特性」、2011 年秋季第72回応用物理学会 1a-L-10、山形大学小白川キャンパス、2011/9/1
- 10) 久保雅之(H.G.)、嘉治寿彦、平本昌宏、「C<sub>60</sub> ホモ接合セルにおけるクロスドープ中間層の挿入」、2011 年秋季第72回応用物理学会 1a-L-11、山形大学小白川キャンパス、2011/9/1
- 11) 嘉治寿彦(H.G.)、Minlu Zhang、中尾 聡、池滝何以、横山和弥、Ching Tang、平本昌宏、「有機太陽電池のドナー:アクセプター混合層の共蒸着分子誘起結晶化」、2011 年秋季第72回応用物理学会 1p-L-7、山形大学小白川キャンパス、2011/9/1
- 12) 久保雅之(H.G.)、嘉治寿彦、平本昌宏、「pn ホモ接合 C<sub>60</sub> 光起電力セル」、2011 年秋季第72回応用物理学会 1p-L-8、山形大学小白川キャンパス、2011/9/1
- 13) 横山和弥(H.G.)、嘉治寿彦、平本昌宏、「J 会合体フタロシアニンの間欠ドーピングによる有機薄膜太陽電池の近赤外感度増大」、2011 年秋季第72回応用物理学会 2p-L-2、山形大学小白川キャンパス、2011/9/1
- 14) 齋藤尊正(I.G.)、大畑達哉、F. b. Mohamad、笹野順司、伊崎 昌伸、「C<sub>60</sub>とCu<sub>2</sub>Oを接合したハイブリッドダイオードの構築」、第72回応用物理学会学術講演会、山形、2011/9/1
- 15) 柴田陽生(Y.G.)、當摩哲也、周 英、宮寺哲彦、大橋昇、山成敏広、吉田郵司、近藤道雄、ZnPc:C<sub>60</sub> 共蒸着膜の結晶性と太陽電池特性の関係、第72回秋季応用物理学関係連合講演会、山形大学、2011/9/1
- 16) 高木新太郎(I.G.)、齋藤尊正、大畑達哉、笹野順司、渡瀬星児、伊崎 昌伸、真空製膜法による結晶性 C<sub>60</sub> および H<sub>2</sub>Pc の構造制御、第42回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、長野、2011/11/6
- 17) 新村祐介(H.G.)、久保雅之、嘉治寿彦、平本昌宏、「ドーピングによるフタロシアニンの pn ホモ接合形成」、応用物理学会第59回春季年会 16p-F7-1、早稲田大学、2012/3/16

- 18) 久保雅之(H.G.)、新村祐介、嘉治寿彦、平本昌宏、「 $H_2Pc:C_{60}$  共蒸着セルのドーピングによる接合形成」、応用物理学会第59回春季年会 16p-F7-2、早稲田大学、2012/3/16
- 19) 石山仁大(H.G.)、久保雅之、嘉治寿彦、平本昌宏、「 $C_{60}:6T$  共蒸着の pn ホモ接合形成」、応用物理学会第59回春季年会 16p-F7-3、早稲田大学、2012/3/16
- 20) 石山仁大(H.G.)、久保雅之、嘉治寿彦、平本昌宏、「ドーピングによって形成した接合の空乏層幅の決定」、応用物理学会第59回春季年会 16p-F7-4、早稲田大学、2012/3/16
- 21) 石山仁大、久保雅之、嘉治寿彦、平本昌宏(H.G.)、「ドーピングによって形成した接合の活性領域の決定」、応用物理学会第59回春季年会 16p-F7-5、早稲田大学、2012/3/16
- 22) 能岡 聡(H.G.)、久保雅之、嘉治寿彦、平本昌宏、「 $C_{60}$  薄膜への  $MoO_3$  ドーピング機構の解明」、応用物理学会第59回春季年会 16p-F7-6、早稲田大学、2012/3/16
- 23) 嘉治寿彦(H.G.)、中尾 聡、平本昌宏、「共蒸発分子誘起結晶化法による有機薄膜の粒子構造制御」、応用物理学会第59回春季年会 18a-F10-10、早稲田大学、2012/3/18
- 24) 横山和弥(H.G.)、嘉治寿彦、平本昌宏、「可視-近赤外に感度を有するダブル共蒸着有機太陽電池」、応用物理学会第59回春季年会 18a-F10-11、早稲田大学、2012/3/18
- 25) 柴田陽生(Y.G.)、河野隆広、甲村長利、吉田郵司、近藤道雄、「*tert-butyl* 基を有するオリゴチオフェンを用いた共蒸着膜の構造制御と太陽電池特性」、第59回 春季応用物理学会関係連合講演会、15a-F10-6、早稲田大学、2012/3
- 26) 久保雅之(H.G.)、新村祐介、石山仁大、嘉治寿彦、平本昌宏、「ハイドロ有機/金属オーミック接合を持つ有機太陽電池」、応用物理学会第73回秋季学術講演会、愛媛大学/松山大学(2012/9/11-14)、12p-H1-14、2012/9/12
- 27) 石山仁大(H.G.)、久保雅之、嘉治寿彦、平本昌宏、「ドーピングによって作製したフラーレン単独膜のタンデムセル」、応用物理学会第73回秋季学術講演会、愛媛大学/松山大学(2012/9/11-14)、12p-H1-15、2012/9/12
- 28) 能岡 聡(H.G.)、久保雅之、石山仁大、嘉治寿彦、平本昌宏、「*p,n*ドーピングした $C_{60}$ 薄膜の C-V測定によるキャリア濃度評価」、応用物理学会第73回秋季学術講演会、愛媛大学/松山大学(2012/9/11-14)、13a-H1-2、2012/9/13、
- 29) 横山和弥(H.G.)、久保雅之、新村祐介、石山仁大、嘉治寿彦、平本昌宏、「 $MoO_3$ 、 $Cs_2CO_3$ ドーピングによる有機半導体のpn制御」、応用物理学会第73回秋季学術講演会、愛媛大学/松山大学(2012/9/11-14)、13a-H1-3、2012/9/13、
- 30) 嘉治寿彦(H.G.)、中尾 聡、平本昌宏、「有機混合膜の共蒸発分子誘起結晶化における下地効果」、応用物理学会第73回秋季学術講演会、愛媛大学/松山大学(2012/9/11-14)、13a-H1-4、2012/9/13
- 31) 齋藤尊正(I.G.)、太田貴之、笹野順司、伊崎昌伸、「 $C_{60}$ と $Cu_2O$ を接合したハイブリッド太陽電池の構築」、第43回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、名古屋工業大学、2012/11/11
- 32) 知崎亮(I.G.)、村田和文、笹野順司、品川勉、渡瀬 星児、伊崎昌伸、「高抵抗 $ZnO$ 層を導入した $ZnO$ /フタロシアニン ハイブリッド太陽電池の構築」、第43回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、名古屋工業大学、2012/11/11
- 33) 久松諒(I.G.)、村田和文、品川勉、渡瀬星児、笹野順司、伊崎昌伸、「Ga添加 $ZnO$ :銅フタロシアニンバルクヘテロジャンクションハイブリッド太陽電池の形成と太陽電池特性」、第43回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、名古屋工業大学、2012/11/11
- 34) 嘉治寿彦(H.G.)、中尾 聡、平本昌宏、「共蒸発分子誘起結晶化による有機太陽電池の結晶性理想構造作製の検討」、応用物理学会第60回春季学術講演会、神奈川工科大学(2013/3/27-30)、27p-G18-7、2013/3/27
- 35) 新村祐介(H.G.)、久保雅之、嘉治寿彦、平本昌宏、「有機半導体共蒸着膜におけるキャリア濃度・移動度の定量化」、第60回応用物理学会春季学術講演会、神奈川工科大学(2013/3/27-30)、27p-G18-8、2013/3/27
- 36) 久保雅之(H.G.)、嘉治寿彦、平本昌宏、「共蒸着膜におけるドーピング技術と相分離/結晶化技術の結合」、第60回応用物理学会春季学術講演会、神奈川工科大学(2013/3/27-30)、27p-G18-9、2013/3/27

- 37) 能岡 聡(H.G.)、新村祐介、嘉治寿彦、平本昌宏、「ハイドロブロック層の導入による有機太陽電池のエネルギー設計」、第60回応用物理学会春季学術講演会、神奈川工科大学(2013/3/27-30)、27p-G18-10、2013/3/27
- 38) 石山仁大、久保雅之、嘉治寿彦、平本昌宏(H.G.)、「ドーピングによって作製したC<sub>60</sub>:6T共蒸着膜のタンデムセル」、第60回応用物理学会春季学術講演会、神奈川工科大学(2013/3/27-30)、27p-G18-11、2013/3/27
- 39) 横山和弥(H.G.)、石山仁大、嘉治寿彦、平本昌宏、「C<sub>60</sub>:6T-C<sub>70</sub>:6Tタンデムセルと光学シミュレーション」、第60回応用物理学会春季学術講演会、神奈川工科大学(2013/3/27-30)、27p-G18-12 2013/3/27
- 40) 河野隆広(Y.G.)、柴田陽生、小江宏幸、臼井浩代、山成敏広、青山嘉憲、甲村長利、吉田郵司、「カルバゾール骨格を用いた新規なPush-Pull型p型半導体材料の合成と有機薄膜太陽電池への応用」、第60回応用物理学会春季学術講演会、神奈川工科大学(2013/3/27-30)、27p-G18-1 2013/3/27
- 41) 菊地 満(H.G.)、久保雅之、嘉治寿彦、平本昌宏、「C<sub>70</sub>とH<sub>2</sub>Pc相分離共蒸着膜における接合形成」、第74回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学京田辺キャンパス(2013/9/16-20)、18p-C6-2、2013/9/18
- 42) 山品洋平(H.G.)、新村祐介、嘉治寿彦、平本昌宏、「p,nドーピングしたフタロシアニン単独膜のケルビンバンドマッピング法によるキャリア濃度評価」、第74回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学京田辺キャンパス(2013/9/16-20)、18p-C6-3、2013/9/18
- 43) 新村祐介(H.G.)、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、同志社大学京田辺キャンパス(2013/9/16-20)、18p-C6-4、2013/9/18
- 44) 久保雅之(H.G.)、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、同志社大学京田辺キャンパス(2013/9/16-20)、18p-C6-5、2013/9/18
- 45) 知崎亮(I.G.)、笹野順司、品川勉、渡瀬星児、伊崎昌伸、「酸化亜鉛積層型ハイブリッド太陽電池の電子状態制御」、第74回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学京田辺キャンパス、2013/9/19
- 46) 久松諒(I.G.)、村田和文、笹野順司、渡瀬星児、伊崎昌伸、「Ga添加ZnO:α-sexthiophene バルクヘテロジャンクションハイブリッド太陽電池の形成と太陽電池特性」、第74回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学京田辺キャンパス、2013/9/19
- 47) 久松諒(I.G.)、笹野順司、渡瀬星児、伊崎昌伸、「Ga添加ZnO:α-sexthiophene バルクヘテロジャンクションハイブリッド太陽電池の形成と太陽電池特性」、第44回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会、静岡大学浜松キャンパス、2013/11/3
- 48) 知崎亮(I.G.)、笹野順司、品川勉、渡瀬星児、伊崎昌伸、「酸化亜鉛積層型ハイブリッド太陽電池の電子状態制御」、第44回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会、静岡大学浜松キャンパス、2013/11/3
- 49) 嘉治寿彦(H.G.)、平本昌宏、「結晶化したドナー:アクセプター混合層上への混合バッファ層の導入」、応用物理学会第61回春季学術講演会、青山学院大学相模原キャンパス(2014/3/17-20)、19p-E9-3、2014/3/19
- 50) 菊地 満(H.G.)、久保雅之、新村祐介、山品洋平、嘉治寿彦、平本昌宏、「ドーピングによるDBP:C<sub>60</sub>共蒸着膜中へのnpp接合の作製」、応用物理学会第61回春季学術講演会、青山学院大学相模原キャンパス(2014/3/17-20)、19p-E9-4、2014/3/19
- 51) 山品洋平(H.G.)、新村祐介、嘉治寿彦、平本昌宏、「ケルビンプローブによる有機npホモ接合のバンドマッピング」、応用物理学会第61回春季学術講演会、青山学院大学相模原キャンパス(2014/3/17-20)、19p-E9-5、2014/3/19
- 52) 新村祐介(H.G.)、山品洋平、嘉治寿彦、河野隆広、吉田郵司、平本昌宏、「有機共蒸着膜の電子移動度とセル膜厚との関係」、応用物理学会第61回春季学術講演会、青山学院大学相模原キャンパス(2014/3/17-20)、19p-E9-6、2014/3/19

- 53) 大橋知佳(H.G.)、新村祐介、久保雅之、平本昌宏、「有機共蒸着光電変換層への100 ppmドローピングによる光電流増大」、第62回応用物理学会春季学術講演会、東海大学湘南キャンパス(2015/3/11-14)、11p-D15-8、2015/3/11
- 54) 久保雅之、菊地 満、平本昌宏(H.G.)、「ppm極微量ドローピングによる光電流増大効果」、第62回応用物理学会春季学術講演会、東海大学湘南キャンパス(2015/3/11-14)、13a-D15-5、2015/3/11

③ ポスター発表 (国内会議 13 件、国際会議 27 件)

1. 発表者(所属)、タイトル、学会名、場所、月日

◆ 国際会議

- 1) T. Kaji(H.G.), K. Iketaki, S. Nakao, and M. Hiramoto, “Nanostructure of the Codeposited i-Layer of ZnPc:C<sub>60</sub> p-i-n Solar Cells”, MRS Conference, Boston, USA, 2009/12/1-4.
- 2) T. Kaji(H.G.), K. Iketaki, M. Hiramoto, “Atmospheric Effect on the Photovoltaic Properties of Very High Purity Organic Solar Cells”, MRS Conference, Boston, USA, 2009/12/1-4.
- 3) T. Kono(Y.G.), Y. Cui, R. Katoh, Y. Yoshida, J. Nishida, Y. Yamashita, and K. Hara, “Novel Thienopyradine Dyes Applied for Organic Solar Cell”, Molecular and Bio Electronics Sixth International Conference on Molecular Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE6), Sendai International Center, Japan, 2011/3.
- 4) Y. Shibata(Y.G.), T. Taima, Y. Zhou, N. Ohashi, T. Miyadera, T. Yamanari, Y. Yoshida, and M. Kondo, “Effects of growth conditions on the performances of bulk heterojunction solar cells using phthalocyanine:fullerene blend”, Molecular and Bio Electronics Sixth International Conference on Molecular Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE6), Sendai International Center, Japan, 2011/3
- 5) K. Murata(I.G.), M. Izaki, and J. Sasano, “Characterization of Electrodeposited ZnO Hybrid Diode with Evaporated C<sub>60</sub>”, 62nd annual meeting of the international society of electrochemistry, Niigata, Japan, 2011/9/13.
- 6) M. Kubo(H.G.), T. Kaji, and M. Hiramoto, “pn-homojunction formation in single fullerene films”, Plastic Electronics 2011, Dresden, Germany, October 11-13 2011.
- 7) N. Ishiyama(H.G.), M. Kubo, T. Kaji, and M. Hiramoto, “Doping-based control of the energetic structure of photovoltaic co-deposited films”, Plastic Electronics 2011, Dresden, Germany, 2011/10/11-13
- 8) T. Kono(Y.G.), T. Uemura, N. Koumura, T. N. Murakami, J. Nishida, Y. Yamashita, Y. Yoshida, and K. Hara, “Synthesis, Physical Property, and Photovoltaic Performance of Novel Thienopyradine Derivatives”, International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron Systems 10 (FPI-10), Beijing, China, 2011/10.
- 9) Y. Shibata(Y.G.), T. Taima, Y. Zhou, N. Ohashi, T. Miyadera, T. Yamanari, Y. Yoshida, and M. Kondo, “Enhancing Organic Photovoltaic Performances of ZnPc:C<sub>60</sub> Bulk Heterojunction by Structural Modification”, 2011 MRS-Fall Meeting, Hynes Convention Center in Boston, USA, 2011/12.
- 10) N. Ishiyama(H.G.), M. Kubo, T. Kaji, and M. Hiramoto, “Doping-based Control of the Energetic Structure of Photovoltaic Co-deposited Films”, 2012 MRS Spring Meeting, San Francisco, CA, USA, 2012/4/10-13, (Poster session; Advanced Materials and Processes for “Systems-on-Plastic”I, K5.19, 4/11).
- 11) Y. Shinmura(H.G.), M. Kubo, T. Kaji, and M. Hiramoto, “Improved Photovoltaic Characteristics by MoO<sub>3</sub>-doping to Thick Hole Transporting Films”, 2012 MRS Spring Meeting, San Francisco, CA, USA, 2012/4/10-13, (Poster session; Advanced Materials and Processes for “Systems-on-Plastic”II, K8.8, 4/12).
- 12) M. Kubo(H.G.), T. Kaji, and M. Hiramoto, “pn-Homojunction Formation in Single Fullerene Films” 2012 MRS Spring Meeting, San Francisco, CA, USA, 2012/4/10-13, (Poster session; Advanced Materials and Processes for “Systems-on-Plastic”I, K5.18, 4/11).
- 13) K. Yokoyama(H.G.), T. Kaji, and M. Hiramoto, “Double Co-deposited Organic Solar Cells with Sensitivity Through Visible to Near-Infrared” 2012 MRS Spring Meeting, San Francisco, CA, USA, 2012/4/10-13, (Poster session; Advanced Materials and Processes for “Systems-on-Plastic”II, K8.38, 4/12).

- 14) T. Kaji(H.G.), M. Zhang, S. Nakao, K. Iketaki, K. Yokoyama, C. W. Tang, and M. Hiramoto, “Co-evaporant Induced Crystalline Donor:Acceptor Blends in Organic Solar Cells” 2012 MRS Spring Meeting, San Francisco, CA, USA, 2012/4/10-13, (Poster session; Materials, Morphology, and Devices II, Z11.39, 4/12).
- 15) T. Kono(Y.G.), Y. Shibata, N. Koumura, and Y. Yoshida, “The study of Film morphology and OPV performance of bulk hetero junction Films based on oligothiophene with sterically bulky substituents and C<sub>60</sub>” International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2012 (ICSM-2012 ), Atlanta, USA, 2012/7
- 16) N. Ishiyama(H.G.), T. Yoshioka, T. Kaji, and M. Hiramoto, “Control of the Energetic Structure on n-type Schottky Junction in Photovoltaic Codeposited Films” (Poster), KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, Sakura Hall, Tohoku Univ., Sendai, Japan, 2012/8/29-9/1.
- 17) T. Yoshioka(H.G.), M. Kubo, N. Ishiyama, T. Kaji, and M. Hiramoto, “Evaluation of Carrier Concentration by C-V Measurements for p,n-Controlled C<sub>60</sub> Films” (Poster), KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, Sakura Hall, Tohoku Univ., Sendai, Japan, 2012/8/29-9/1.
- 18) M. Kubo(H.G.), Y. Shinmura, N. Ishiyama, T. Kaji, and M. Hiramoto, “Junction Formation by Doping in H<sub>2</sub>Pc:C<sub>60</sub> Co-evaporated Films for Solar Cell Application” (Poster), KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, Sakura Hall, Tohoku Univ., Sendai, Japan, 2012/8/29-9/1.
- 19) T. Saitoh(I.G.), T. Ohata, F. b. Mohamad, J. Sasano, and M. Izaki, “Construction of the Copper (I) Oxide/C<sub>60</sub> Hybrid Photovoltaic Devices”, 222nd ECS Meeting, 2012 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan, Honolulu, Hawaii, 2012/10/8.
- 20) R. Hisamatsu(I.G.), K. Murata, J. Sasano, S. Watase, and M. Izaki, “Construction of Zinc Oxide / Phtalocyanine Hybrid Photovoltaic Device”, 222nd ECS Meeting, 2012 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan, Honolulu, Hawaii, 2012/10/8.
- 21) R. Chizaki(I.G.), K. Murata, J. Sasano, T. Shinagawa, S. Watase, and M. Izaki, “Construction and Photovoltaic Performance of Hybrid GZO:CuPc Bulk Heterojunction Sollar Cells”, 222nd ECS Meeting, 2012 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan, Honolulu, Hawaii, 2012/10/8.
- 22) Y. Shibata(Y.G.), T. Miyadera, T. Kono, Z. Wang, N. Ohashi, Y. Yoshida, “Analysis of Carrier Transport Properties of Co-deposited Films Based on Terminally-modified Oligothiophene for Organic Photovoltaics”, Seventh International Conference on Molecular electronics and Bioelectronics (M&BE7) E-P-27 Fukuoka-Japan (March, 2013)
- 23) T. Kaji(H.G.), “Photocurrent Improvement in Organic Solar Cells with Various Acceptors by Utilizing Co-evaporant Induced Crystallization” (Poster), 7<sup>th</sup> International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, M&BE7, Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, Japan, 2013/3/17-19
- 24) J. Komori(I.G.), Misaki Kondo, Jlungi Sasano, Masanobu Izaki, “Room-Temperature Ultraviolet-Light Emitting Vertical ZnO”, 8th International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials (IWZnO2014), Ontario, Canada, 2014/9/7-11.
- 25) M. Kikuchi(H.G.), Y. Shinmura, T. Kaji, T. Kono, Y. Yoshida, and M. Hiramoto, “pn-Homojunction Organic Solar Cells Formed in the Co-deposited Films Using a Novel Push-Pull Type Organic Semiconductors”, The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-6), 6WePo.2.18, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan, 2014/11/26.
- 26) M. Kubo(H.G.), T. Kaji, and M. Hiramoto, “pn-Homojunction Solar Cells Formed by ppm-level Doping Technnique ”, The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-6), 6WePo.2.19, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan, 2014/11/26.
- 27) Y. Shinmura(H.G.), Y. Yamashita, T. Kaji, and M. Hiramoto, “Sensitization of Doping in Organic Co-deposited Films”, The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-6), 6WePo.2.20, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan, 2014/11/26.

◆ 国内会議

- 1) 知崎亮(I.G.)、村田和文、笹野順司、品川勉、渡瀬星児、伊崎 昌伸、高抵抗 ZnO 層を導入した ZnO/フタロシアニンハイブリッド太陽電池の構築、第 73 回応用物理学会学術講演会、松山(愛媛)、2012/9/13。
- 2) 齋藤尊正(I.G.)、太田貴之、笹野順司、伊崎 昌伸、 $C_{60}$ と  $Cu_2O$  を接合したハイブリッド太陽電池の構築、第 73 回応用物理学会学術講演会、松山(愛媛)、2012/9/14。
- 3) 久松諒(I.G.)、村田和文、品川勉、渡瀬星児、笹野順司、伊崎 昌伸、Ga 添加 ZnO:銅フタロシアニンバルクヘテロジャンクションハイブリッド太陽電池の形成と太陽電池特性、第 73 回応用物理学会学術講演会、松山(愛媛)、2012/9/13。
- 4) 河野隆広(Y.G.)、柴田陽生、甲村長利、吉田郵司、「オリゴチオフェン誘導体の構造修飾に伴う薄膜の性質と有機薄膜太陽電池への応用」、第92回日本化学会年会、慶応大学、2012/3
- 5) 齋藤尊正(I.G.)、大畑達哉、Fariza binti Mohamad、笹野順司、伊崎昌伸、 $C_{60}$ と  $Cu_2O$  を接合したハイブリッド太陽電池の構築、半導体材料デバイスフォーラム、都城(宮崎)、2012/11/23
- 6) 齋藤尊正(I.G.)、太田貴之、笹野順司、伊崎 昌伸、 $C_{60}$ と  $Cu_2O$  を接合したハイブリッド太陽電池の構築、第 2 回高専-TUT 太陽電池合同シンポジウム、2012/12/22。
- 7) 知崎亮(I.G.)、村田和文、笹野順司、品川勉、渡瀬星児、伊崎昌伸、高抵抗 ZnO 層を導入した ZnO/フタロシアニンハイブリッド太陽電池の構築、第 2 回高専-TUT 太陽電池合同シンポジウム、2012/12/22。
- 8) 久松諒(I.G.)、村田和文、笹野順司、渡瀬星児、伊崎昌伸、Ga 添加 ZnO:銅フタロシアニンバルクヘテロジャンクションハイブリッド太陽電池の形成と太陽電池特性、第 2 回高専-TUT 太陽電池合同シンポジウム、2012/12/22。
- 9) 柴田陽生(Y.G.)、宮寺哲彦、河野隆広、王植平、大橋昇、吉田 郵司、「オリゴチオフェン: $C_{60}$  共蒸着膜の凝集構造制御とキャリア輸送解析」、『第 60 回応用物理学会学春季術講演会』、神奈川工科大 2013/3
- 10) 久保雅之(H.G.)、嘉治寿彦、平本昌宏、「1-10 ppm 極微量ドーピングの有機太陽電池特性に与える影響」、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学札幌キャンパス(2014/9/17-20)、17a-PA2-20、2014/9/17
- 11) 新村祐介(H.G.)、山品洋平、嘉治寿彦、平本昌宏、「有機半導体のドーピングイオン化率増感」、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学札幌キャンパス(2014/9/17-20)、17a-PA2-9、2014/9/17
- 12) 菊地満(H.G.)、新村祐介、嘉治寿彦、河野隆広、吉田郵司、平本昌宏、「新規 Push-Pull 型半導体材料を用いたセルにおけるドーピング効果」、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学札幌キャンパス(2014/9/17-20)、17a-PA2-14、2014/9/17
- 13) 大橋知佳(H.G.)、新村祐介、嘉治寿彦、平本昌宏、「有機太陽電池共蒸着光電変換層へのドーピングの効果」、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学札幌キャンパス(2014/9/17-20)、17a-PA2-18、2014/9/17

(4)知財出願

①国内出願(2件)

- 1) 「有機混合膜の共蒸着液体を用いた結晶化法」嘉治寿彦、平本昌宏、特願 2011-088465、H23. 4. 13、出願者:自然科学研究機構
- 2) 「有機薄膜光電変換素子及びこれを用いた有機薄膜太陽電池」河野隆広、柴田陽生、甲村長利、吉田郵司、特願 2012-032532、H24. 2. 17、出願者:産業技術総合研究所

②海外出願 (0 件)

③その他の知的財産権

他に記載すべき知的財産権があればご記入下さい。(実用新案 意匠 プログラム著作権 等)

(5)受賞・報道等

①受賞

- 1) 応用物理学会講演奨励賞、「共蒸発分子誘起結晶化による有機薄膜太陽電池の短絡電流向上」、嘉治寿彦、2011/3/15
- 2) 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会奨励賞、嘉治寿彦、2013/9/19
- 3) Student Poster Award (Seventh International Conference on Molecular electronics and Bioelectronics (M&BE7)), Analysis of Carrier Transport Properties of Co-deposited Films Based on Terminally-modified Oligothiophene for Organic Photovoltaics, Yosei Shibata, Mar. 19, 2013.

②マスコミ(新聞・TV等)報道

- 1) 日経産業新聞「有機太陽電池 変換効率3割向上、分子研、近赤外光も電気に」2011/2/15
- 2) 科学新聞「目に見えない光を有効利用 有機太陽電池の基礎技術ー平本・分子研教授らの研究グループ開発ー」2011/2/18
- 3) 日経産業新聞「太陽電池 有機材料、1種類のみ 分子研、変換効率向上へ道」2011/3/3
- 4) 日刊工業新聞「分子科研 フラーレンを p 型化 有機太陽電池の効率向上」2011/3/15
- 5) 日刊工業新聞「電流密度 最大 3300 倍 有機薄膜太陽電池 厚膜化で効率向上 分子研など」2011/6/20
- 6) 科学新聞「有機薄膜太陽電池 光照射電流 3000 倍に向上 「真空蒸着法を改良」分子研が成果」2011/7/1
- 7) 日経産業新聞「太陽電池 単一有機材料で試作 分子研、生産効率向上へ」2011/9/21
- 8) 科学新聞「有機半導体薄膜作製 ドーピング濃度制御ー分子研、100 万分の 1 技術確立ー」2011/9/30
- 9) 科学新聞「1種類の有機半導体で太陽電池ー平本・分子研教授ら作製に成功ーフラーレン C<sub>60</sub>に pn ホモ接合形成」2011/10/21
- 10) 日経産業新聞「有機半導体、作り分け 分子研 同材料から2種類に 太陽電池の性能向上へ」2012/9/13
- 11) 日刊工業新聞「pn 制御 有機半導体に適用 分子科研 太陽電池を試作」2012/9/13
- 12) 中日新聞「塗る太陽電池」夢近づく 有機物操作で発電効率アップ」2012/9/14
- 13) 科学新聞「有機半導体で p 型、n 型を自在制御 分子研が太陽電池施策」2012/9/21
- 14) 日刊工業新聞「分子研など、有機半導体の「ドーピング」効率を 100%に高めることに成功」2014/12/1

◆プレスリリース

- 1) 「1種類の有機半導体で太陽電池を可能に！……フラーレン(n 型)を p 型にすることに成功(平本グループ)」2011/3/1  
*Appl. Phys. Lett.*, **98**, 073311 (2011)の内容

概要

自然科学研究機構分子科学研究所の平本昌宏教授の研究グループは、最も優れた n 型有機半導体として知られるフラーレンに、モリブデン酸化物をドーピングすることにより、p 型にすることに成功した。平本グループは有機薄膜型の太陽電池の研究を進めているが、フラーレン分子(n 型)とフタロシアニン分子(p 型)の 2 種類の有機半導体を用いていた。今回、最も優れた n 型有機半導体として、有機太陽電池に必ず用いられているフラーレン分子と、モリブデン酸化物とを同時に蒸着する共蒸着法によりモリブデン酸化物をドーピングしたフラーレンを作製し、物性を調べた結果、p 型として働くことが世界で初めて明らかになった。この方法によれば、1 種類の有機半導体のみを用いて n 型、p 型の両方を得ることができ、電池の電圧の起源となる内蔵電界を得られる。このことは、有機太陽電池もシリコン(無機系)太陽電池のように、設計した性能のものを制御可能な方法で製造することができることに基礎科学的な根拠を与えるも

のである。本成果は、JST の CREST(研究領域名「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」)の一環として行われ、アメリカ物理学協会の発行する応用物理学の専門速報誌『Applied Physics Letters』の2月18日付(オンライン版)に掲載された。なお、本論文は“APL: Organic Electronics and Photonics”(2月号)にも選ばれた。

- 2) 「目に見えない光を有効利用できる有機太陽電池(平本グループ)」2011/2/7  
*Appl. Phys. Lett.*, **98**, 023302 (2011)の内容

#### 概要

自然科学研究機構分子科学研究所の平本昌宏教授らの研究グループは、赤色より長い波長領域の目に見えない光(近赤外光)を有効利用できる有機太陽電池の基礎技術を開発した。平本グループは有機薄膜型の太陽電池の研究を進めているが、これまでこのタイプの有機太陽電池は目に見える波長域の光(可視光)だけしか光のエネルギーを利用することができなかった。今回、P・I・Nの3層から構成される電池のI層にサッカーボール型のフラーレン分子とシャトルコック型のフタロシアン鉛(PbPc)分子を用い、さまざまな条件を検討したところ、比較的高い効率で近赤外光を利用できるものの開発に成功した。この近赤外を利用できるセルと可視光を利用できるセルを接合一体化すれば、実用レベルの10%の変換効率も可能性がある。この結果はより高効率に太陽光を利用できる有機太陽電池の実用化に貢献するものである。本成果は、アメリカ物理学協会の発行する応用物理学の専門速報誌『Applied Physics Letters』の1月10日付(オンライン版)に掲載された。なお、本論文は“APL: Organic Electronics and Photonics”のハイライト論文、Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology”(1月24日)にも選ばれた。

- 3) 「有機薄膜太陽電池の光電流を向上できる手法を開発 真空蒸着法の改良によるドナー:アクセプター混合膜の結晶化(平本グループ 嘉治助教)」2011/6/15  
*Adv. Mater.*, **23**, 3320-3325 (2011) の内容

#### 概要

自然科学研究機構分子科学研究所平本グループの嘉治寿彦助教らと米国ロチェスター大学のタン教授らの研究グループは、有機薄膜太陽電池に光を照射することで得られる電流を飛躍的に向上できる新手法を開発しました。従来の真空蒸着法では低分子有機半導体のドナー:アクセプター混合膜はうまく結晶化できず電気伝導度が低かったため通常、混合膜は100 nm(1万分の1ミリメートル)以下の膜厚で作製されてきました。今回、低分子有機半導体を真空蒸着して混合膜を作製するときに、真空中で簡単に扱え、かつ、素子基板には付着しない液体分子を選び、同時に蒸発させました。この結果、通常より4倍以上の厚さ(約400 nm)の混合膜の結晶化に成功し、同じ厚さの混合膜を従来の方法で作製した場合より、光電流を最高で3千倍まで、例外なく向上できました。この手法は高品質な薄膜の作製が可能のため、高効率の有機薄膜太陽電池の実現が期待されるばかりでなく、有機トランジスタのような他の高性能な有機半導体素子への応用も期待されます。本成果はドイツの出版社(Wiley-VCH)が発行する先端材料科学の専門誌『Advanced Materials』のオンライン版に近日中に掲載される予定です。

- 4) 「高変換効率の有機薄膜太陽電池の設計に道を拓く 100 万分の 1 精度の三元ドーピングにより、薄膜のエネルギー構造を自在に制御(平本グループ)」2011/9/16  
*Appl. Phys. Lett.*, **99**, 133301 (2011) の内容

## 概要

自然科学研究機構分子科学研究所の平本昌宏教授と総合研究大学院大学物理科学研究科博士課程学生の石山仁大氏らの研究グループは、ドーピング技術により、有機薄膜太陽電池の共蒸着膜の特性を、n型、絶縁体型、p型と自在に制御することに成功しました。n型の有機半導体であるフラーレン分子(C<sub>60</sub>)と、流れる光電流を劇的に増加させることが知られているアルファセキチオフェン(6T)と共に、ドーパントとしてモリブデン酸化物(MoO<sub>3</sub>)を同時に蒸着する三元蒸着により、共蒸着薄膜を作製しました。MoO<sub>3</sub>の蒸着速度をコンピュータを用いてきわめて精密に制御するにより、蒸着膜の膜厚の正確な制御ができるようになり、ドーピング濃度をppm(百万分の1)の超極微量の精密さで自在に操る手法を確立しました。このppmドーピング技術により、n型を示すC<sub>60</sub>と6Tの共蒸着膜に、MoO<sub>3</sub>ドーピングすることにより、共蒸着膜そのものの太陽電池特性(エネルギー構造)を、n型、絶縁体型、p型と自由自在に制御することに世界で初めて成功しました。現代の有機太陽電池では、必ず共蒸着膜が使われます。そのため、共蒸着膜を直接pn制御する今回の成果は、有機太陽電池の設計・制御可能な製造のための決定的な基盤技術であり、今後様々な物質への適用による電池効率の飛躍的向上が期待されます。

本成果は、JSTのCREST(研究領域名「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」)の一環として行われ、アメリカ物理学協会の発行する応用物理学の専門速報誌『Applied Physics Letters』の9月xx日付(オンライン版)に掲載される予定です。

- 5) 「1種類の有機半導体による太陽電池の作製が、全ての有機半導体で可能になった！ -フタロシアニン単独薄膜におけるpnホモ接合形成-」2012/09/07  
*AIP Advances*, **2**, 032145 (2012) の内容

## 概要

分子科学研究所の平本昌宏教授の研究グループは、有機半導体の代表であるフタロシアニンを、不純物を極微量加えるドーピングと呼ばれる操作によって、自由自在にn型化(電子が電気伝導を担う)、および、p型化(ホール(正孔)が電気伝導を担う)することに成功しました。また、フタロシアニン単独薄膜におけるpnホモ接合有機太陽電池の試作にも成功しました。他の代表的有機半導体のほとんどについても、同様のpn制御ができる結果も得ました。これは、有機半導体エレクトロニクスを、pn制御を自在に行ってLSIなどをデバイス設計するシリコン無機半導体エレクトロニクスのレベルへと引き上げることになる成果です。

本研究は、JSTのCREST(研究領域名「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」)の一環として行われ、アメリカ物理学協会の発行する応用物理学の専門誌『AIP advances』の8月17日付(オンライン版)に掲載されました。

- 6) 「有機半導体のドーピング効率を100%にできる「ドーピング増感効果」を発見 - 高性能有機太陽電池や有機デバイス実現の基礎技術を確立」2014/11/18  
*Appl. Phys. Lett.*, **105**, 183306 (2014) の内容

## 概要

分子科学研究所の平本昌宏教授、新村祐介CREST研究員の研究グループは、有機半導体に不純物を極微量加えるドーピングと呼ばれる操作の効率を100%にすることに成功しました。シリコンに代表される無機半導体は、ドーピングによって自由自在にn型化(電子が電気伝導を担う)、p型化(ホールが電気伝導を担う)することができ、その際、加えた不純物の個数に対する発生した電子の個数、すなわち、ドーピング効率は100%であることが知られています。一方、有機半導体のドーピング効率は10%以下で、仮に不純物を10個加えても、そのうちの1個

にしか電子を発生させることができませんでした。

研究グループは、有機半導体共蒸着膜においてドーピング効率が100%に達することを発見し、本現象を「ドーピング増感効果」と命名しました。これは、有機半導体においても、加えた不純物10個のすべてが電子を発生し、無機半導体と同じ効率100%でドーピングができるようになったことを意味しています。ドーピング増感効果は、高性能の有機太陽電池や有機デバイス作製の基盤となる技術です。

本研究は、JSTのCREST(研究領域名「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」)の一環として行われ、アメリカ物理学協会の発行する応用物理学の専門誌『Applied Physics Letters』の11月7日付(オンライン版)に掲載されました。

#### ④その他

- ・特になし

#### (6)成果展開事例

##### ①実用化に向けての展開

- ・ 本研究で得られた、超高純度化有機半導体(C<sub>60</sub>とC<sub>70</sub>)の結晶化昇華精製によるセブンナイン高純度化技術を、三菱化学フロンティアカーボンと共同研究し、会社側が製品化して販売中。
- ・ JST「ALCA」事業に採択され、現在実施中 課題名「有機薄膜太陽電池の結晶性理想構造の共蒸発分子誘起結晶化法による実現と高効率化」、代表 嘉治寿彦(H24～29)

##### ②社会還元的な展開活動

《CRESTの成果で、実用化にはつながらないが社会的に役立っている活動をお書き下さい》

- ・ 本研究成果をインターネット(URL; 分子科学研究所: <http://www.ims.ac.jp/indexj.html>. 研究室: [http://groups.ims.ac.jp/organization/hiramoto\\_g/](http://groups.ims.ac.jp/organization/hiramoto_g/))で公開し、一般に情報提供している。
- ・ 得られた成果、有機半導体のpn制御と有機太陽電池応用について、自然科学研究機構分子科学研究所一般公開にて出展し、2,000人程度の一般人観客に公開した。
- ・ 研究代表者は産総研吉田と協力して、有機太陽電池サテライトミーティングを、春の応用物理の前日に合わせて、6年以上継続して開催しており、毎回、多くの参加者があり有意義なディスカッションが行われている。
- ・ WCPEC-6と同時開催の日本学術振興会第175委員会10周年記念行事「太陽電池ミュージアム」(国立京都国際会館、Room I、2014/11/24-25)において、“有機薄膜太陽電池”、バルクヘテロジャンクションセル(再現品)を展示した。

## § 5 研究期間中の活動

### 5.1 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
H22. 3. 16	第2回有機薄膜太陽電池サテライトミーティング	東京大学先端科学技術センター	150名	世話人：瀬川浩司（東大）、平本昌宏（分子研）、吉田郵司（産総研） 「有機薄膜太陽電池研究会」として定常的な活動を行う、オールジャパンの組織の形成を目指す。H22年度より、平本、吉田が中心となり、応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会の支援により、「有機薄膜太陽電池研究会」を発足させることを確認。
23年10月6日	中学校出前授業	岡崎市立岩津中学校	100人	太陽電池等に関する授業、アウトリーチ活動
24年1月27日	中学校出前授業（講師：平本）	岡崎市立竜南中学校	186人	太陽電池等に関する授業、アウトリーチ活動
24年2月3日	市民公開講座（講師：平本）	分子研岡崎コンファレンスセンター	200人	エネルギー問題、太陽電池、有機薄膜太陽電池の一般向け講演
24年7月11日	中学校出前授業（講師：平本）	岡崎市立甲山中学校	3年生 34人	太陽電池等に関する授業、アウトリーチ活動
24年9月29日	自然科学研究機構シンポジウム「日本のエネルギーは大丈夫か？」（一般向けポスター：平本）	名古屋市吹上ホール	200人	有機薄膜太陽電池の一般向けポスター
24年10月20日	分子研一般公開	分子研明大寺地区	2000人	有機太陽電池の一般向け展示と説明を研究室全員で1日行った
25年3月20日	第14回自然科学研究機構シンポジウム「分子が拓くグリーン未来」	学術総合センター（一橋講堂）	一般市民聴衆500人程度	講演「有機薄膜太陽電池太陽電池の現状と将来」（平本昌宏）とポスター展示
25年11月27日	出前授業	竜海中学校	336人	「光と分子の秘密」ミクロの世界や有機太陽電池の授業
26年3月17日	第6回有機薄膜太陽電池サテライトミーティング	理化学研究所	120人	国内OPVのトップ研究者の会合（世話人：宮寺哲彦（AIST）、瀧宮和男（理研）尾坂格（理研）、主催：吉田郵司、平本昌宏）

26年 9月26日	出前授業	城北中学校	150人	「光と分子の秘密」ミクロの世界や有機太陽電池の授業
27年 1月21日	平本研究室見学会	分子研 平本研究室	30人	有機デバイス・材料研究 討論会 (電子情報通信学会主催研究会に伴う見学)

## §6 最後に

### 自己評価

有機太陽電池のための有機半導体バンドギャップサイエンスの基礎学理に関して、(1) セブンナイン超高純度化技術、(2) 0.1 ppm 極微量ドーピング技術、(3) 有機半導体単独膜と共蒸着膜の pn 制御技術、(4) セル内蔵電界の正確な評価・設計・製作技術、(5) 有機/金属、有機/有機オーミック接合形成技術、(6) ドーピングイオン化率増感の発見(予想外の成果)、(7) 新規高  $V_{oc}$  有機半導体の開発、(8) 相分離/結晶化ルート形成技術(予想外の成果)、(9) 1 ppm 極微量ドーピングによる光電流増大の実証、(10) 有機/無機共蒸着セルにおける光電流増感効果の実証、等の成果をあげ、当初計画を越える成果を上げたと考えている。

有機半導体の pn 制御技術の確立は、有機半導体が、無機半導体に肩を並べる進化を遂げる上で欠かせないハードルを越えたことを意味していると考えている。

有機半導体に特有の、共蒸着膜(混合膜)に対するドーピングによる pn 制御という、新しい有機半導体物性物理学の分野を開拓したと考えている。共蒸着膜における DA 増感励起子解離はバルクヘテロ接合として現在の主流となったが、ドーピングイオン化率増感は、共蒸着膜における DA 増感多数キャリア生成であり、バルクヘテロコンセプトのドーピング版に相当し同等の意味を持つ。

ドーピングが有機太陽電池性能向上に有効であることを実験的に証明できた。すなわち、無機太陽電池と同様の、少数キャリア拡散の原理によって動作する、有機 pn ホモ接合セルの原理を提出し、数 ppm の極低濃度ドーピングで、短絡光電流を向上できることを実証した。

吉田 G において、1V の高い開放端電圧を示す新しい有機半導体を開発し、効率向上に大きく寄与した。伊崎 G の、無機半導体太陽電池の考え方と解析方法を、有機太陽電池に取り込むことで、有機半導体ドーピングに関するメカニズムを構築できた。

変換効率は、ドーピングのみによって内蔵電界形成した pin タンデムセルで 2.4%、 $V_{oc}$ : 1V の新規有機半導体による有機 pn ホモ接合セルで 3.8%が得られたものの、これらは当初計画の 15%には程遠い。終了までに、もう一段努力する。

### 今後の研究の展開

現在の共蒸着膜は多結晶薄膜構造のため、不可避免的に存在する粒界のため、キャリア移

動度が小さい。これが、ドーピングの本来の威力の発現、ひいては、短絡光電流、曲線因子、効率向上を妨げる最も大きな原因と考えている。本プロジェクトでは、有機半導体のドーピングによるキャリア濃度制御に対して基礎学理を構築したが、長期的には、もう一方のキャリア移動度に対しても基礎学理を構築し、両立を融合していく必要があると考える。

研究代表者は、有機半導体が21世紀のエレクトロニクスを牽引するようになるという信念を持っており、今後も、有機半導体の基礎学理を完成させるべく、努力する。

#### 研究代表者としてのプロジェクト運営について (チーム全体の研究遂行、研究費の使い方等)

チーム内ミーティングを頻繁に行い、プロジェクトの研究結果、進捗の認識の共有化を積極的に図った。途中から、各Gのトップのみのディスカッションも設け、プロジェクトの一層の推進を図った。さらに、各Gへの研究者の派遣も必要に応じて行い、共同研究成果につながる様につとめた。3グループの成果を融合して高効率セルができるようつとめた。吉田Gからの新規有機半導体の提供は、セル性能向上に一定の成果をあげた。伊崎Gに研究員を派遣し、ZnO層の電気化学的作製法を習得し、平本Gでも作製できるようにしたが、セルに組み込んで効率向上するところまで至ることができず、主な成果に組み入れることができなかつたことが反省点と思う。一方で、伊崎教授とは場所が近いこともあり、進捗報告等の前など、かなり頻繁にディスカッションを行い、無機太陽電池の専門家としての意見、アイデアを多くいただき、それが、今回の多くの成果につながっていることを強調しておきたい。各チームの成果を真の意味で融合するには、研究員を数ヶ月の単位で派遣しあうなど、さらに突っ込んだ協力が必要と感じていたが、研究推進上そこまでの時間をとって派遣することがなかなかできず、この経験は今後活かしていかなければならないと考える。各Gの得意分野をお互いにものにして、それぞれのGから融合成果として出していくくらいの覚悟が必要だと思ふ。チーム各グループの協力に関しては、もっと改善の余地があったと思っている。

研究費は大学、研究所でかなり特色のある使い方になった。大学では、学生が多く人件費よりも装置購入が重要であるが、研究所ではマンパワーが非常に重要で、特に2年目以降は、人件費に多く支出した。研究代表者の研究室は立ち上げ時期にあたっていたため、本プロジェクトで基本的な装置類を完備できたことに非常に感謝している。

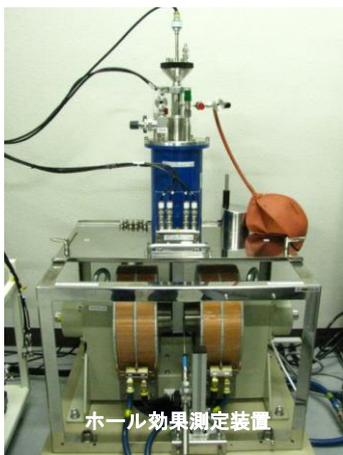
目的指向性の強いプロジェクト研究においては、業務命令のできる専任研究員が非常に力になると実感している。平本Gでは、修士卒の派遣研究員を多く雇用し、プロジェクト推進の中心となった。プロジェクト初期から雇用した優秀な研究員2名は、プロジェクト終了までに、博士学位を取得した。他分野の修士卒であっても、2-3年後には各研究員の能力が向上してエキスパートになり、実験技術、アイデア、結果のまとめ、論文執筆、進捗報告、報告書準備に非常な力となった。研究代表者は、これまで大学の学生を使った研究が長かつたため、業務命令の可能な研究員は、初めての経験であり、非常に新鮮で、教えられることが多かつた。派遣研究員は、今後ももっと積極的に活用するのが良いのではないかと思ふ。研究の個人独立性が重視される助教、ポスドクのみでは、プロジェクト目標に向かって一体となるのは本質的に困難である。また、本当の意味でプロジェクトに巻き込むことのできない学生のみでは、目的指向性の研究をスピード感をもって推進することが困難である。プロジェクトを効率的に推進するには、腹をくくって、人に思い切つて集中投資することが必要と思ふ。また、雇用したからには、責任をもって教育して、その人のキャリアアップにつながる様にすることが、必要不可欠と思ふ。



H23年10月20日 蒲郡KKR合宿討論にて



平本G実験室風景～研究代表者と研究員～



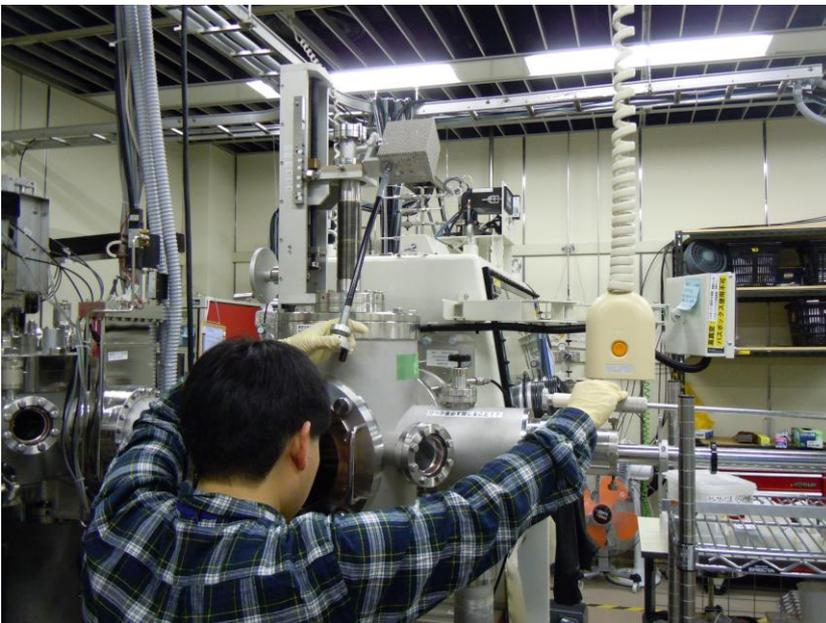
平本 G CREST 実験装置写真



伊崎 G 集合写真



伊崎 G CREST 実験装置写真



吉田 G 実験室風景