

高性能有機太陽電池・有機 EL 素子の開発

応用理化学専攻 城田靖彦

1. 本研究の背景と意義

エネルギーの効率化およびクリーンエネルギー源である太陽光エネルギーの有効利用は、持続可能な環境適合型社会の構築に向けて重要な課題である。電気エネルギーを光エネルギーに変換する有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子は、省エネルギーの観点から次世代の表示素子や照明用光源として期待されている。有機 EL 素子は、すでに携帯電話の背面ディスプレイ等に実用化されているが、特に青色発光のさらなる高効率化ならびに長寿命化が課題であり、また、駆動電圧の低減が求められている。照明用光源としての白色発光の高効率化・長寿命化も課題である。太陽光エネルギーの利用に関しては、光エネルギーを電気エネルギーに直接変換する太陽電池に期待がかけられており、シリコン太陽電池の一層の普及が望まれているが、高価である。これに対して、安価、軽量、柔軟性、大面積・フレキシブル素子の作製が容易などの特長を有する有機薄膜太陽電池が次世代太陽電池の候補として注目されており、その開発は喫緊の課題である。変換効率の向上と耐久性が課題であり、高性能材料の開発と素子構造の設計がその鍵を握っている。学術面では、有機 EL 素子や有機太陽電池に関する研究は、有機機能物質化学・材料化学、デバイス物理学等を融合した有機エレクトロニクスと呼ばれる新しい学際的領域における主要テーマとして、近年、急速な進展を遂げている。

本プロジェクト研究において、われわれは、前述の電気 光エネルギー変換、光 電気エネルギー変換、およびホログラフィック素子への応用を目指した光誘起表面レリーフ回折格子の形成に関する光 力学エネルギー変換に着目し、エネルギー変換用有機物質の創製とデバイスへの応用に関する研究を行ってきた。これらの中でも、特に、高性能有機薄膜太陽電池および有機 EL 素子の開発に焦点をあてた。本研究は、学際的領域である有機エレクトロニクス分野の発展ならびに環境適合性低炭素社会の実現のための科学・技術の進展に寄与すると期待される。

2. 本研究の目的

本研究では、われわれが世界に先駆けて開拓してきた材料化学の物質系のひとつであるアモルファス分子材料をキーマテリアルとして、有機 EL 素子、有機薄膜光電変換素子、および光誘起表面レリーフ回折格子形成に用いられるアモルファス分子材料の創製と物性解析、それらを用いる素子の動作プロセスの解析、および高性能デバイスの開発を目的としている。有機 EL 素子に関する研究では、新規正孔輸送材料の開発とそれらを用いる高性能素子の開発を目指すとともに、有機 EL 素子の駆動電圧の低減化に取り組んだ。有機太陽電池に関する研究では、高い電荷移動度を示すアモルファス分子材料の創製とそれらを用いる高性能有機薄膜太陽電池の開発を目指した。

3. 研究成果

ここでは、有機 EL 素子および有機太陽電池に関する研究成果を要約する。

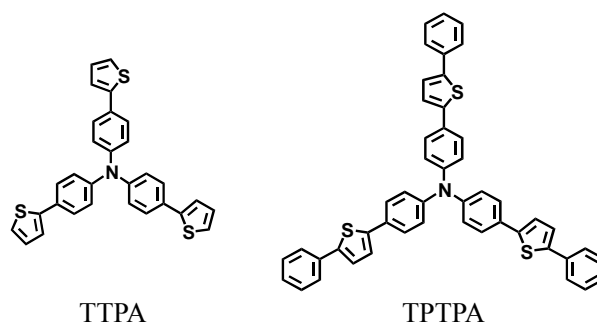
有機 EL 素子に関する研究

ペリレン色素の会合現象を利用する近赤外光発光有機 EL 素子を開発し、近赤外発光の新しい方向を示した (*Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 88, 071117/1-3.)。高移動度・耐熱性を有する正孔輸送性アモルファス分子材料を創出し、高性能有機 EL 素子を開発した (*Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **2007**, 6655, 665508/1-8.)。また、エキサイプレックス発光を制御し、高性能青色有機 EL 素子を開発した (*Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 88, 253505/1-253505/3.)。非常に低い固相イオン化ポテンシャルを有する 4,4',4''-tris[3-methylphenyl(phenyl)amino]triphenylamine (m-MTDATA) に電子受容体をドーブした導電性アモルファス分子材料を正孔注入層に用いることにより、有機 EL 素子の駆動電圧の低減化ならびに発光量子収率の向上を達成することができること、および正孔注入層へのドーピングが注入される正孔と電子のバランスを向上させるための新しい方法論となることを示した (*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2006**, 455, 259-266.)。また、創出した電子輸送性アモルファス分子材料への Mg 電極からの電子注入過程を解析し、その特性が空間電荷制限電流に従うことを明らかにし、電子輸送性アモルファス分子材料が Mg 電極とほぼオーミック接触し、陰極からの電子注入を容易にして駆動電圧の低減化ならびに発光効率の向上に寄与することを明らかにした (*Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **2009**, 7213, 721302/1-8.)。

有機太陽電池に関する研究

チタニルフタロシアニン (TiOPc) とペリレン系色素を用いる pn-ヘテロ接合型有機太陽電池について、TiOPc のモルフォロジーを制御することにより分光感度を近赤外光に拡大できることを示すとともに、開回路光起電力を増大させる新しい多層型素子を作製した (ACS Annual Meeting, San Francisco, 2006)。

一般に、有機薄膜光電変換素子用材料には高い電荷移動度が求められ、これまで、主に多結晶材料や結晶性高分子材料を用いて研究が行われてきた。しかしながら、これらの材料を用いる素子の性能は、結晶粒径やモルフォロジーに依存し、それらの制御が必要である。実用化の観点からは、粒界がなく、等方的で均質なアモルファス薄膜を形成するアモルファス材料が有望視される。本研究では、これまで行ってきた電荷移動度と分子構造との相関に関する研究成果を基礎として、アモルファス有機物質のなかで最高の正孔移動度 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at $1.0 \times 10^5 \text{ Vcm}^{-1}$ at room temp.) を有するアモルファス分子材料、トリス[4-(2-チエニル)フェニル]アミン (TTPA) およびトリス[4-(5-フェニルチオフェン-2-イル)フェニル]アミン (TPTPA) を創出し、それらのドリフト移動度の電場強度・温度依存性を解析するとともに、それらを用いる有機光電変換素子を作製し、その性能を評価した。



創出したアモルファス分子材料 TTPA および TPTPA を *p*-型有機半導体 (ドナー)、フラーレン (C₆₀ あるいは C₇₀) を *n*-型有機半導体 (アクセプター) として用いる pn-ヘテロ接合型素子を作製した。作製した素子は、擬似太陽光 (AM1.5G, 100mW cm⁻²) 照射下で、開放端電圧 (V_{OC}) 0.90 - 0.92 V, 短絡光電流密度 (J_{SC}) 2.6 - 3.6 mA cm⁻², 曲線因子 (FF) 0.62 - 0.71, 変換効率 1.5 - 2.2% を与えた。開放端電圧は、ドナーの HOMO レベルとアクセプターの LUMO レベルの差に相当し、作製した素子の大きな開放端電圧は、TTPA および TPTPA の HOMO レベルが深いことに起因する。特に、TPTPA をドナー、C₇₀ をアクセプターとして用いる pn-ヘテロ接合型素子、ITO / PEDOT:PSS (ca. 30 nm) / TPTPA (30 nm) / C₇₀ (40 nm) / LiF (0.1 nm) / Al (150 nm) は、開放端電圧 0.90 V, 短絡光電流密度 3.6 mA cm⁻², 曲線因子 0.66, 擬似太陽光照射下での変換効率 2.2% を示した。この素子の作用スペクトルおよび暗黒下・擬似太陽光照射下での電流密度 電圧特性を、それぞれ図 1 および 2 に示す。アモルファス分子材料として最高の移動度を示す TTPA および TPTPA をドナーとして用いることにより、それまで報告されていたアモルファス分子材料を用いる有機薄膜太陽電池のなかで 2% を超える最高レベルの変換効率を達成し、アモルファス分子材料の有用性を示した (*Appl. Phys. Lett.*, **2009**, 94, 063304; *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19, 3948)。多層型を含めた素子構造を最適化することにより、変換効率のさらなる向上が期待される。また、本研究で作製した素子においては、ドナーである TTPA および TPTPA は可視光領域に分光感度をもたないので、太陽光を吸収する役割は主にアクセプターであるフラーレンが担っている。高い電荷移動度を有し、かつ、可視光領域に分光感度をもつ新しいドナー材料を開発することにより、変換効率のさらなる向上が期待できる。

有機薄膜太陽電池の実用化の観点からは、スピンコーティングや印刷法による溶液からの薄膜形成が望まれる。アモルファス分子材料は、真空蒸着法によっても溶液法によっても薄膜形成が可能である点において、材料として有望視される。この観点から、溶解性に富む TTPA をドナー、C₆₀ 誘導体である可溶性の[6,6]-PCBM をアクセプターとする単層型バルクヘテロ接合光電変換素子を作製し、性能を評価した。一般に、単層型バルクヘテロ接合では、電子移動によるイオン対の生成効率は増すが、再結合の確率が増して電荷分離の効率が減少すると考えられる。作製した素子、ITO / PEDOT:PSS (ca. 30 nm) / TTPA : [6,6]-PCBM (1:4 ; ca. 73 nm) / LiF (0.1 nm) / Al (100 nm) は、開放端電圧 0.95 V, 短絡光電流密

度 3.3 mA cm^{-2} , 曲線因子 0.40, 擬似太陽光照射下での変換効率 1.3 % を示し、バルクヘテロ接合型素子の有用性が示された(*IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron*, in press.)。

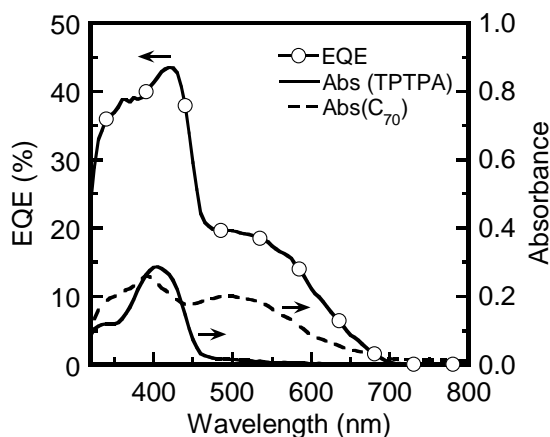


図 1. ITO / PEDOT:PSS (ca. 30 nm) / TPTPA (30 nm) / C_{70} (40 nm) / LiF (0.1 nm) / Al (150 nm) の作用スペクトルおよび TPTPA、 C_{70} 蒸着膜の電子吸収スペクトル。

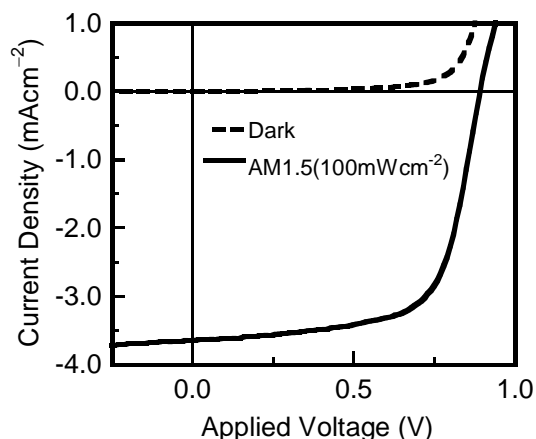


図 2. 暗黒下および擬似太陽光 (AM1.5G, 100 mWcm²) 照射下における ITO / PEDOT:PSS (ca. 30 nm) / TPTPA (30 nm) / C_{70} (40 nm) / LiF (0.1 nm) / Al (150 nm) の電流密度 - 電圧特性。

4. 国内外の研究のなかで本研究の占める位置づけ

有機 EL 素子に関しては、各種材料の開発、素子の高輝度化・高効率化・長寿命化、動作プロセスの解明、白色発光に関する研究が進展した。また、ごく最近、蛍光灯を凌駕する発光効率を与える白色発光素子も報告された。

有機薄膜太陽電池に関する研究は、これまで、主に多結晶材料や結晶性高分子材料を用いて行われ、素子構造を工夫することにより数%を越える高い変換効率が報告されるようになった。有機薄膜太陽電池の動作プロセスについての分子レベルの理解も深まっている。また、電荷移動度は低い材料特性に優れるアモルファス分子材料を用いる有機光電変換素子の研究も最近活発に行われるようになってきた。本研究では、最高の移動度を示すアモルファス分子材料をドナーとして用いることにより、それまで報告されていた有機薄膜光電変換素子のなかで最高レベルの性能を示す素子を開発し、今後の発展方向を示した。この分野の研究の進展は急速であり、変換効率の記録も日進月歩で塗り替えられている。

5. 新規性、独創的な点

われわれが世界に先駆けて創製してきた物質系であるアモルファス分子材料をキーマテリアルとすること。最高レベルの移動度を有するアモルファス分子材料を創出し、これをドナーとして用いた有機薄膜太陽電池において、それまで報告されていたアモルファス分子材料を用いる有機薄膜太陽電池なかで最高レベルの変換効率を達成し、有機薄膜太陽電池用材料としてのアモルファス分子材料の有用性を示したこと。