

機関番号：14401  
 研究種目：基盤研究(C)  
 研究期間：2008～2010  
 課題番号：20550164  
 研究課題名（和文） 高移動度を有する有機アモルファス材料を用いる有機光電変換素子の開発  
 研究課題名（英文） Development of Organic Photovoltaic Devices Using Organic Amorphous Materials with High Charge Carrier Mobilities  
 研究代表者  
 景山 弘 (KAGEYAMA HIROSHI)  
 大阪大学・工学研究科・講師  
 研究者番号：50294038

## 研究成果の概要（和文）：

高い正孔移動度を有する有機アモルファス材料を p 型半導体材料として用いる有機光電変換素子を作製し、その性能を評価した。その結果、二層型素子において、1.5~2.2%、バルクヘテロ接合型素子において 1.3%の変換効率を示すことを明らかにし、用いた材料が、有機光電変換素子用の p 型半導体材料として有力な候補となることを示した。

## 研究成果の概要（英文）：

Organic photovoltaic (OPV) devices using organic amorphous materials with high charge carrier mobilities were fabricated and their performance was examined. Planar OPV devices using these materials as p-type semiconductors and fullerenes as n-type semiconductors showed power conversion efficiencies (PCEs) of 1.5~2.2%. Bulk-heterojunction OPV devices consisting of a single layer of these materials fabricated from solution showed PCEs of 1.3%.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

## 研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学 / 機能材料・デバイス

キーワード：アモルファス分子材料、トリス（オリゴアリレニル）アミン、有機光電変換素子

## 1. 研究開始当初の背景

光電変換素子は次世代の電気エネルギー供給源の一つとして注目されており、高性能光電変換素子の開発が急務となっている。有機光電変換素子については、1986年に約1%の変換効率を示す素子が報告されて以来活発な研究が行われており、研究開始当初において、約6.5%の変換効率を示す素子が報告され

ていた。

有機光電変換素子用材料には高い電荷移動度が求められるため、現在、結晶性材料が一般に用いられている。しかしながら、結晶性材料を用いた場合、素子性能は結晶粒径や結晶構造に依存するため、適切な粒径や結晶構造を有する薄膜を得るために薄膜作製時の基板温度制御や薄膜作製後の加熱処理などが必要となることが多い。有機光電変換素

子の実用化の観点からは、このようなプロセスを必要としないで素子作製できることが望ましい。また、有機光電変換素子用材料として、これまでに数多くの化合物が提案されているが、優れた性能を示すのは、銅フタロシアニン、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)、フラレン類など、研究の初期から用いられているごく限られた材料であり、有機光電変換素子の高性能化のためには、新材料の開発が急務である。

上述のように、結晶性材料を用いる場合、素子性能は結晶粒径や結晶構造に強く依存するとともに、薄膜作製時の基板温度制御や薄膜作製後の加熱処理などが必要となることが多い。一方、アモルファス材料は、粒界がなく均質で等方的な薄膜を形成するため、結晶性材料と同様に、有機光電変換素子用材料として有力な候補となると期待される。また、素子作製時の基板温度制御や薄膜作製後の加熱処理などを必要としないため、結晶性材料に比べて、より簡便な素子作製を可能にする。しかしながら、アモルファス材料の電荷移動度は、結晶性材料のそれに比べて一般に低いため、有機アモルファス材料を有機光電変換素子用材料として用いようとした研究はほとんど報告されておらず、また、報告されている素子の性能は低かった。

## 2. 研究の目的

上述したように、有機アモルファス材料を用いる有機光電変換素子の性能が低いのは、電荷移動度が低いのが一つの要因である。したがって、移動度の高い有機アモルファス材料を開発することができれば、それらは有機光電変換素子用の材料として有力な候補となると期待される。

このような観点から、本研究では、高い移動度を有する有機アモルファス材料を用いる有機光電変換素子を作製・評価し、有機光電変換素子用材料としての有機アモルファス材料の可能性を探求することを目的とした。

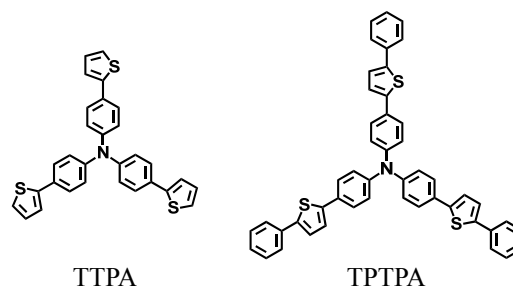
## 3. 研究の方法

研究代表者は、これまでに、有機アモルファス固体としては世界最高レベルの正孔移動度 ( $1.0 \sim 1.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) を有する化合物群の創出に成功している。これらの化合物の移動度は、一部の結晶性材料の移動度に匹敵し、有機光電変換素子用材料として有力な候補となると期待される。本研究では、これらの化合物を用いて有機光電変換素子を作製し、その特性を評価した。

まず、これらの化合物を p 型半導体、フラレン類を n 型半導体として用いる二層型素子を乾式プロセス (真空蒸着法) により作製し、その性能を評価した。さらに、これらの化合物と可溶性フラレン誘導体の混合溶媒からのスピコート法により、バルクヘテロ接合型素子を作製し、湿式製造プロセス用の p 型半導体材料としての性能を評価した。

## 4. 研究成果

研究代表者は、これまでに、以下に示すような新規正孔輸送性アモルファス分子材料、tris[4-(2-thienyl)phenyl]amine (TTPA) および tris[4-(5-phenylthiophen-2-yl)phenyl]amine (TPTPA)、を設計・合成し、これらが、有機非晶固体としては最高レベルの正孔移動度 ( $1.0 \sim 1.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) を示すことを明らかにしている。まず、これらの材料を p 型半導体として用いる二層型素子の作製と性能評価を行った。



素子作製は、以下のようにして行った。PEDOT:PSS を塗布した ITO 基板の上に、TTPA あるいは TPTPA および C<sub>60</sub> あるいは C<sub>70</sub> を真空蒸着法により製膜し、その上に、LiF および Al 電極を真空蒸着法により設け、素子を作製した。作製した素子の構造を図 1 に示す。

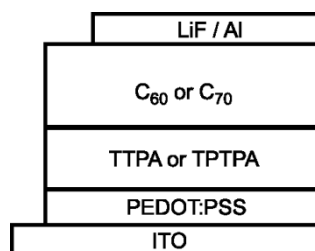


図 1. 二層型素子の構造

各層の膜厚の最適化を行った結果、n 型半導体として C<sub>60</sub> を用いる素子、ITO / PEDOT:PSS (ca. 30nm) / TTPA (30nm) / C<sub>60</sub> (40nm) / LiF (0.1nm) / Al (150nm)、および、ITO

/ PEDOT:PSS (ca. 30nm) / TPTPA (30nm) / C<sub>60</sub> (40nm) / LiF (0.1nm) / Al (150nm) は、疑似太陽光 (air mass 1.5G, 100 mWcm<sup>-2</sup>) 照射下において、短絡光電流 2.5-2.6 mAcm<sup>-2</sup>、開放端電圧 0.92-0.95 V、fill factor 0.62-0.71 および変換効率 1.5-1.7% を示し、これまでに報告されているアモルファス材料を用いる有機光電変換素子としては、比較的高い性能を示すことが明らかとなった。

変換効率の向上を目指して、C<sub>60</sub> に比べて分光感度特性に優れる C<sub>70</sub> を n 型半導体として用いる有機光電変換素子、ITO / PEDOT:PSS (ca.30nm) / TPTPA(30nm) / C<sub>70</sub> (40nm) / LiF (0.1nm) / Al (150nm) を作製し、その性能を評価した。図 2 に、TPTPA / C<sub>60</sub> および TPTPA / C<sub>70</sub> を用いる素子の作用スペクトルを示す。C<sub>70</sub> を用いる素子は、C<sub>60</sub> を用いる素子に比べて、とくに長波長領域 (> 500 nm) での量子収率が向上することが明らかとなった。

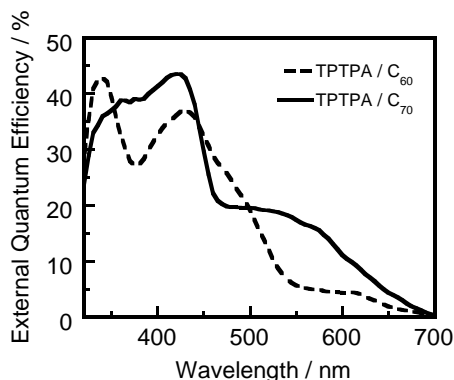


図 2 . ITO / PEDOT:PSS (ca.30nm) / TPTPA(30nm) / C<sub>60</sub> (40nm) / LiF (0.1nm) / Al (150nm) および ITO / PEDOT:PSS (ca.30nm) / TPTPA(30nm) / C<sub>70</sub> (40nm) / LiF (0.1nm) / Al (150nm) の作用スペクトル

図 3 に、疑似太陽光照射下における電流密度-電圧特性を示す。C<sub>70</sub> を用いる素子は、C<sub>60</sub> を用いる素子に比べて、分光感度特性の向上により短絡光電流が向上することが明らかとなり、短絡光電流 3.6 mAcm<sup>-2</sup>、開放端電圧 0.90V、fill factor 0.60、変換効率 2.2% を示し、C<sub>60</sub> を用いる素子に比べて約 1.3 倍の性能向上を達成した。この素子の変換効率は、有機アモルファス材料を用いる有機光電変換素子の中で最高の値である。

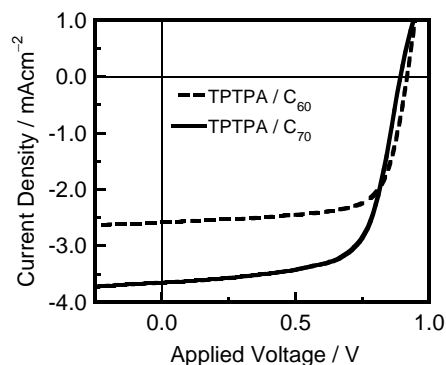


図 3 . 疑似太陽光照射下における ITO / PEDOT:PSS (ca.30nm) / TPTPA(30nm) / C<sub>60</sub> (40nm) / LiF (0.1nm) / Al (150nm) および ITO / PEDOT:PSS (ca.30nm) / TPTPA(30nm) / C<sub>70</sub> (40nm) / LiF (0.1nm) / Al (150nm) の電流密度-電圧特性

有機光電変換素子の実用化の観点からは、乾式プロセス (真空蒸着法) よりも、より安価で簡便な製造プロセスである湿式プロセス (スピコート法、インクジェット法など) の方が望ましい。このような観点から、本研究で検討した p 型半導体材料の、湿式製造プロセスへの可能性を検討した。

TTPA と可溶性 C<sub>60</sub> 誘導体のスピコート膜を用いるバルクヘテロ接合型素子、ITO / PEDOT:PSS (ca.30nm) / TTPA : 可溶性 C<sub>60</sub> 誘導体混合膜 / LiF (0.1nm) / Al (100nm) を作製し、その性能を評価した。TTPA と可溶性 C<sub>60</sub> 誘導体の混合比および膜厚の最適化を行った結果、混合比 TTPA : 可溶性 C<sub>60</sub> 誘導体 = 1:4mol%、膜厚 = ca. 73nm の素子が、変換効率 1.3% を示すことを明らかにし、高移動度を有する有機アモルファス材料が、湿式製造プロセス用の p 型半導体材料としても有望であることを示した。

以上のように、本研究では、高い正孔移動度を有する有機アモルファス材料が、有機光電変換素子用の p 型半導体材料として優れた性能を示すことを明らかにした。さらに、これらの材料は、乾式製造プロセスのみならず、湿式製造プロセス用の p 型半導体材料としても有望であることを示した。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

1. Performance of Organic Light-Emitting Diodes Using an Emissive Material with High Hole Drift Mobility  
T. Tamura, H. Kageyama, Y. Shirota, H.

- Kajii and Y. Ohmori  
*Mol. Cryst. Liq. Cryst.* in press.
- The Effect of p-Type Doping on the Performance of Organic Thin-Film Photovoltaic Devices – m-MTDATA/C<sub>60</sub> and 2-TNATA/C<sub>60</sub> Systems  
T. Umeda, K. Chujo, Y. Nomura, K. Tsuchida, M. Hara, S. Terashima, Y. Koji, H. Kageyama, and Y. Shirota  
*J. Photon. Energy*, **1**, 011113/1-11 (2011).
  - MoO<sub>3</sub> as a Cathode Buffer Layer Material for the Improvement of Planar pn-Heterojunction Organic Solar Cell Performance  
H. Kageyama, H. Kajii, Y. Ohmori, and Y. Shirota  
*Appl. Phys. Express*, **4**, 032301/1-3 (2011).
  - Photoinduced Vitrification Near the Surfaces of Single Crystals of Azobenzene-Based Molecular Materials with Glass-Forming Ability  
H. Nakano, S. Seki, and H. Kageyama  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 7772-7774 (2010).
  - Organic Photovoltaic Devices Using an Amorphous Molecular Material With High Hole Drift Mobility, Tris[4-(2-thienyl)phenyl]amine  
H. Kageyama, H. Ohishi, M. Tanaka, Y. Ohmori, and Y. Shirota  
*IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **16** (6), 1528-1536 (2010).
  - High-performance Organic Photovoltaic Devices Using a New Amorphous Molecular Material with High Hole Drift Mobility, Tris[4-(5-phenylthiophen-2-yl)phenyl]amine  
H. Kageyama, H. Ohishi, M. Tanaka, Y. Ohmori, and Y. Shirota  
*Adv. Funct. Mater.*, **19** (24), 3948-3955 (2009).
  - High Performance Organic Photovoltaic Devices Using Amorphous Molecular Materials with High Charge-carrier Drift Mobilities  
H. Kageyama, H. Ohishi, M. Tanaka, Y. Ohmori, and Y. Shirota  
*Appl. Phys. Lett.*, **94** (6), 063304 / 1-3 (2009).
  - Electron Injection Behavior from the Magnesium Electrode into a Family of Electron-transporting Amorphous Molecular Materials,  
 $\alpha$ ,  $\omega$ -Bis(dimesitylboryl)oligothiophene  
F. Zhang, T. Noda, H. Kageyama, and Y. Shirota  
*Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **7213**, 721302 / 1-8 (2009).
  - Network Polymers from Epoxidized Soybean Oil and Bio-based Phenolic Polymers  
T. Tsujimoto, N. Imai, H. Kageyama, H. Uyama, and M. Funaoka  
*J. Network Polym.* **29**, 192-197 (2008).
- [学会発表] (計 22 件)
- 景山 弘、大石仁志、田中正健、大森 裕、城田靖彦  
3D4-36 高い正孔移動度を有するアモルファス分子材料をドナーとして用いる高性能バルクヘテロ接合型有機太陽電池の開発  
日本化学会第 91 春季年会、神奈川大学横浜キャンパス、神奈川、2011 年 3 月 26-29 日
  - 梅田孝男、中条圭吾、野村泰弘、土田皓太郎、原 道寛、寺島さよ、小路泰弘、景山 弘、城田靖彦  
3D4-38 有機光電変換素子の特性におよぼす p-型ドーピングの効果 – m-MTDATA / C<sub>60</sub> および 2-TNATA / C<sub>60</sub> 系 –  
日本化学会第 91 春季年会、神奈川大学横浜キャンパス、神奈川、2011 年 3 月 26-29 日
  - 水口敬、生沼要、景山 弘、中野英之  
4D8-18 さまざまな環境下における 4-[bis(4-methyl-phenyl)amino]benzaldehyde の発光挙動  
日本化学会第 91 春季年会、神奈川大学横浜キャンパス、神奈川、2011 年 3 月 26-29 日
  - 景山 弘、梶井博武、大森 裕、城田靖彦  
26a-BD-10 MoO<sub>3</sub> を陰極バッファ材料として用いる二層型有機太陽電池の作製と評価  
2011 年春季第 58 回応用物理学関係連合講演会、神奈川工科大学、神奈川、2011 年 3 月 24-27 日

5. 景山 弘、城田靖彦、大森 裕  
高移動度を有する正孔輸送性アモルファス分子材料の開発とデバイスへの応用 (招待講演)  
高分子学会 10-2 有機 EL 研究会、千里ライフサイエンスセンター、大阪、2010 年 12 月 10 日
6. T. Tamura, H. Kageyama, Y. Shirota, H. Kajii and Y. Ohmori  
P-15 Organic Light-Emitting Diodes with Nano-layered Structure Using an Emissive Amorphous Molecular Material with High Hole Drift Mobility  
International Symposium on Molecular Nanotechnology, Nara, Japan, December 1-2, 2010.
7. 中条圭吾、野村泰弘、寺島さよ、小路泰弘、青山 順、景山 弘、梅田孝男、原 道寛、城田靖彦  
アモルファス分子材料をドナーに用いる p-i-n-型有機薄膜太陽電池に関する研究  
日本化学会北陸地区平成22年度講演会と研究発表会、富山 (富山大学)、2010年11月19日.
8. 野村泰弘、中条圭吾、寺島さよ、小路泰弘、青山 順、景山 弘、梅田孝男、原 道寛、城田靖彦  
アモルファス分子材料をドナーに用いる有機薄膜太陽電池に関する研究 - 2-TNATA / C<sub>60</sub>系 -  
日本化学会北陸地区平成 22 年度講演会と研究発表会、富山 (富山大学)、2010 年 11 月 19 日.
9. 末廣 拓、伊達仁哉、中条圭吾、野村泰弘、寺島さよ、小路泰弘、青山 順、景山 弘、梅田孝男、原 道寛、城田靖彦  
アモルファス分子材料を用いる有機薄膜太陽電池に関する研究 - m-MTDATA / C<sub>60</sub>系バルクヘテロ接合素子  
日本化学会北陸地区平成 22 年度講演会と研究発表会、富山 (富山大学)、2010 年 11 月 19 日.
10. 景山 弘、大石仁志、田中正健、大森 裕、城田靖彦  
15a-R-9 高い正孔移動度を有するアモルファス分子材料を用いるバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の作製と評価  
2010 年秋季 第 71 回応用物理学会学術講演会、長崎大学文教キャンパス、長崎、2010 年 9 月 14-17 日
11. 田村武史、景山 弘、城田靖彦、梶井博武、大森 裕  
CS-7-7 高移動度を有する正孔輸送性材料の有機 EL 素子への展開  
電子情報通信学会 2010 年ソサイエティ大会、大阪府立大学中百舌鳥キャンパス、大阪、2010 年 9 月 14-17 日
12. T. Tamura, H. Kageyama, Y. Shirota, H. Kajii and Y. Ohmori  
PA022 Performance of Organic Light-Emitting Diodes Using an Emissive Material with High Hole Drift Mobility  
KJFInternational Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, Fukuoka, Japan, August 22-25, 2010.
13. T. Tamura, H. Kageyama, Y. Shirota, H. Kajii and Y. Ohmori  
6P-115 Organic Light-Emitting Diodes Using an Emissive Material with High Hole Drift Mobility  
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010, Kyoto, Japan, July 4-9, 2010.
14. 景山 弘、大石仁志、田中正健、大森 裕、城田靖彦  
1G7-38 高い正孔移動度を有するアモルファス分子材料をドナーとして用いる高性能有機光電変換素子の開発  
日本化学会第 90 春季年会、近畿大学本部キャンパス、大阪、日本化学会第 90 春季年会 講演予稿集 CD-ROM、2010 年 3 月 26-29 日
15. 田村武史、景山 弘、城田靖彦、梶井博武、大森 裕  
20p-ZK-2 高移動度を有する正孔輸送性発光材料を用いた有機 EL 素子の過渡応答特性評価  
2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会、東海大学湘南キャンパス、神奈川、2010 年 3 月 17-20 日
16. 景山 弘、大石仁志、田中正健、大森 裕、城田靖彦  
19a-ZL-2 高い正孔移動度を有するアモルファス分子材料を用いる有機光電変換素子の作製と評価  
2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会、東海大学湘南キャンパス、神奈川、2010 年 3 月 17-20 日
17. 金田賢志、中条圭吾、梅田孝男、原 道寛、景山 弘、城田靖彦  
多層型有機 EL 素子の作製と評価 - エキサ

イブレイクス発光—  
日本化学会北陸地区平成 21 年度講演会と  
研究発表会、北陸先端科学技術大学院大学、  
石川、2009 年 11 月 28 日

18. 土田皓太郎、中条圭吾、原 義志、野村  
泰弘、寺島さよ、小路泰弘、景山 弘、梅  
田孝男、原 道寛、城田靖彦  
アモルファス分子材料を用いる有機薄膜  
太陽電池に関する研究  
日本化学会北陸地区平成 21 年度講演会と  
研究発表会、北陸先端科学技術大学院大学、  
石川、2009 年 11 月 28 日

19. 田村武史、景山 弘、城田靖彦、梶井博  
武、大森 裕  
10p-ZC-8 高移動度を有する正孔輸送性  
発光材料を用いた有機 EL 素子の特性評価  
2009 年秋季第 70 回応用物理学会学術講演  
会、富山大学五福キャンパス、講演予稿集  
No. 3、pp. 1217、2009 年 9 月 8-11 日

20. Y. Shirota and H. Kageyama  
Development of High-Performance  
Organic Photovoltaic Devices and  
Organic Light-emitting Diodes Using  
Amorphous Molecular Materials  
The 4th East Asia Symposium on  
Functional Dyes and Advanced Materials,  
Osaka International House, Osaka, Japan,  
June 2-5, 2009.

21. 景山 弘、大石仁志、田中正健、大森 裕、  
城田靖彦  
3L1-05 高い電荷移動度を有する正孔輸  
送性アモルファス分子材料を用いる有機  
光電変換素子の作製と評価  
日本化学会第 89 春季年会、日本大学船橋  
キャンパス、千葉、2009 年 3 月 27-30 日、  
日本化学会第 89 春季年会 講演予稿集  
CD-ROM

22. Y. Shirota and H. Kageyama  
7213-01 Synthesis, Properties and  
Applications of Amorphous Molecular  
Materials (Keynote Presentation)  
SPIE Photonics West, Conference on  
Organic Photonic Materials and Devices  
XI, San Jose, California, USA, January  
24-29 (2009).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

景山 弘 (KAGEYAMA HIROSHI)  
大阪大学・工学研究科・講師  
研究者番号：50294038