

溶液プロセスによる有機半導体膜の構造制御とデバイス応用

青木, 陽一

<https://doi.org/10.15017/1866323>

出版情報 : 九州大学, 2017, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



博 士 論 文

溶液プロセスによる有機半導体膜の構造制御とデバイス応用

九州大学大学院総合理工学府
量子プロセス理工学専攻
光機能材料工学大講座

所 属:機能有機材料研究室
名 前:青木 陽一
指導教官:藤田 克彦 准教授

第 1 章

有機 EL の活性層制御に関する研究

目 次

1	緒言	2
1.1	本研究の背景	2
1.2	有機 EL の歴史	3
1.3	有機薄膜作製方法について	5
1.4	ディスプレイ作製を前提とした塗り分け技術	6
1.5	研究の目的	10
2	有機 EL の概説	11
2.1	有機 EL の基本原理	11
2.2	有機 EL の評価方法	14
2.3	本研究で用いる有機 EL 素子の材料	18
2.4	有機 EL 素子の作製方法	21
3	スピコート法による素子作製と評価	24
3.1	はじめに	24
3.2	発光層の膜厚依存性	24
3.3	アニーリングによる素子特性変化	28
3.4	アルカリ金属バッファ層に炭酸セシウムを用いた素子特性	34
4	ESDUS 法による高分子薄膜の作製と評価	40
4.1	はじめに	40
4.2	ESDUS 装置の構成	40
4.3	製膜過程と薄膜の評価法	41
4.4	薄膜作製条件の模索と評価	42
4.5	シャドウマスクを用いた有機層の塗り分け	51
5	ESDUS 法による高分子単層 EL 素子の作製と評価	54
5.1	はじめに	54
5.2	ESDUS 法による素子作製と評価	54
5.3	発光層を塗り分けた有機 EL 素子の作製と評価	58
6	異種高分子混合および積層による素子作製と評価	59
6.1	はじめに	59
6.2	異種高分子混合による赤色の高効率化	62
6.3	異種高分子混合による白色有機 EL 素子の作製	69
6.4	異種高分子積層による有機 EL 素子の作製と評価	71
6.5	まとめ	82
7	総括	85
7.1	本研究のまとめ	85
7.2	今後の展望	86

1 緒言

1.1 本研究の背景

近年の住宅事情・環境への配慮・ユビキタス社会への移行を受けて、薄く・軽く・低電力消費でフレキシブルなディスプレイの開発が望まれている。現在では奥行きがあり大型で電力消費の大きかったブラウン管テレビに変わり、より薄く・軽く・低電力消費な液晶ディスプレイなどのフラットパネルディスプレイが市場を占有している。そして、ほとんどのモバイル端末においては液晶ディスプレイが採用されている。多くの企業努力により液晶ディスプレイの欠点であった視野角・応答速度・電力消費の問題が解決されつつあるが、自発光ディスプレイでない液晶ディスプレイはその構造上、本質的に消費電力やフレキシブル化の問題を解決するのは困難であり、特に今後来るユビキタス社会においてその性能を発揮するのは根本的に難しい（表 1.1）。よって、より軽く薄く低電力消費でフレキシブルな次世代ディスプレイの開発が必要である。

そこで、注目されたのが有機物質を材料とするデバイスであった。1987 年にイーストマンコダックの C.W.Tang らが透明電極上に有機材料と金属電極をそれぞれ数十 nm という超薄膜で積層すると低電圧で高輝度が得られるという論文が発表されて以来、材料や素子構造など多角的に研究が行われた^[1]。現在、試作レベルでは 2005 年に韓国のサムスン電子から低分子材料で真空蒸着法により RGB の塗り分けた 40 インチのフルカラー有機 EL ディスプレイが発表されるに至っている。高分子材料を用いた有機 EL ディスプレイではエプソンが 2003 年にインクジェット法により作製した 4 枚の 20 インチ TFT パネルの張り合わせにより 40 インチのフルカラー有機 EL ディスプレイを試作している。ただし、寿命については 1,000~2,000 時間である。また、実用レベルでは 1997 年にパイオニアがカーオーディオ専用の単色小型ディスプレイとして市販されるのを初め、各社により携帯電話や携帯音楽プレイヤーの表示画面として小型有機 EL ディスプレイが利用されている^[2,3]。

特に、高分子材料を用いた有機 EL は大画面フルカラーディスプレイやフレキシブルディスプレイとしての素質が高いがプロセスに起因する素子寿命の短さが原因で実現には至っておらず早期解決が望まれる。

表 1.1: 各ディスプレイの特徴

	液晶	プラズマ	有機 EL
小型化	○	×	○
大型化	○	○	○
軽量・薄型	○	○	◎
輝度・コントラスト	○	◎	◎
応答速度・視野角	○	◎	◎
消費電力	○	○	○
耐震性・耐熱性	×	×	○
寿命	○	○	×
コスト	○	◎	◎

1.2 有機 EL の歴史

有機物に電圧を印可すると電界発光が得られるというのは古くから知られていたが、現在の有機薄膜による EL 素子の原点となったのは 1987 年にイーストマンコダックの C.W.Tang らが透明電極上にホール輸送性の高いジアミン系有機化合物、蛍光収率の高く電子輸送性に優れたアルミキノリン錯体 Alq_3 (tris(8-hydroxyquinoline)aluminum)、仕事関数の低い Mg と耐酸化性の強い Ag の合金をそれぞれ数十 nm という超薄膜で真空蒸着法により積層すると 10 V という低電圧で $\geq 1000 \text{ cd/m}^2$ とという高輝度、外部量子効率 1% が得られるという論文が発表されてからである (図 1.1) [1]。この発表以降、材料や素子構造そして発光過程の解明に関する研究が精力的に行われた [4]。また、1988 年に筒井らが有機 EL の発光材料にアントラセン、コロネン、ペリレンをそれぞれ用いると光の 3 原色である赤、緑、青の発光が得られたことから、適当な分子構造を持った発光性有機材料を用いることでフルカラーを表現できる可能性を実験的に示した。それ以後、素子構造の最適化、発光機構の解明、有機金属錯体などの新規有機材料の開発、封止技術の向上、薄膜プロセスの研究などにより有機 EL の問題点であった発光効率や素子寿命などの問題が解決され、ディスプレイとしての応用に弾みが付き電機メーカーを中心に液晶ディスプレイやプラズマディスプレイに代わる次世代ディスプレイとして精力的に研究・開発が進められている [5,6]。現在では低分子材料による小型有機 EL ディスプレイが 5 インチの製品がスマートフォンなどの表示ディスプレイとして市販されているが、大型は試作品で低分子蒸着もしくは高分子材料を用いたインクジェット法による RGB 塗り分けにより 40 インチを超えるディスプレイが開発されている。

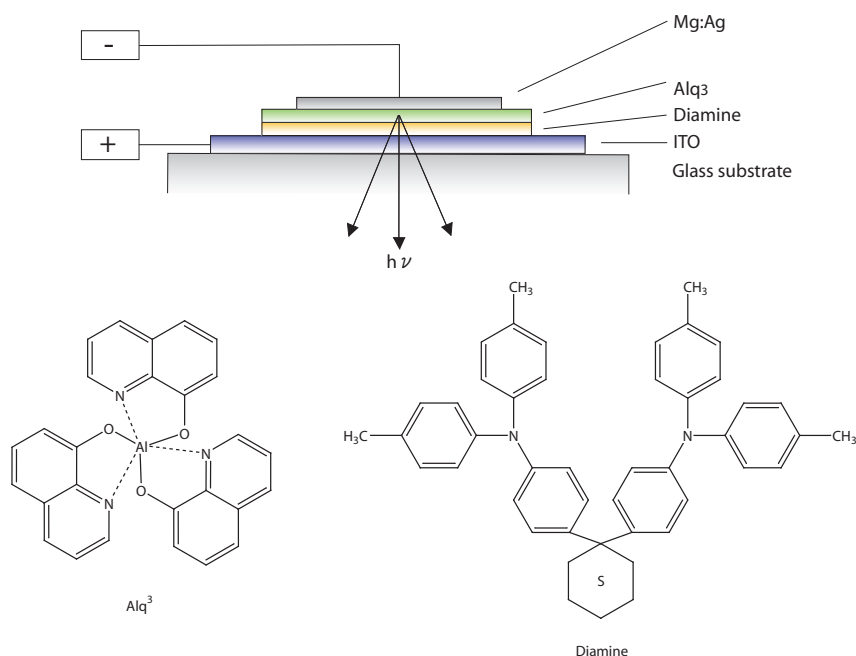


図 1.1: Tang らによって提唱された有機薄膜 EL 素子

C.W.Tang らの発表より当初熱に弱く電気的物性も不安定だった正孔輸送材料は熱安定性に優れアモルファス膜を作製するのに最適なスピロ系アミン材料が開発され^[10]、発光効率の悪かった蛍光性発光材料は燐光性三重項発光が可能な有機重金属錯体の登場により発光特性、素子寿命などが大幅に改善され発光効率も理論限界に近い値に達している。研究当初は、昇華精製により高純度な有機材料を真空蒸着法により均一で平坦な薄膜の作製が可能であった低分子系材料の研究が盛んであったが、1990 年に J.H.Burroughes らによって poly(*p*-phenylenevinylene) (PPV) 前駆体を基板上で加熱縮合することで PPV を製膜し EL 素子を作製したところ橙色の発光が得られたことから多くの高分子材料が合成され、その物性が研究された (図 1.2) ^[11-13]。また、1983 年に白川英樹教授らがポリアセチレンを化学ドーピングを行うことによって本来絶縁体であったものが金属に近い電気伝導性を示すことを発見して^[14,15] 以来、企業や大学などの研究機関を中心にこれまでの金属やシリコンに取って代わる有機物からなる新規材料としての期待から π 電子共役系導電性高分子の研究が爆発的に増え、半導体、発光材料などの実用面での研究が盛んに行われていた^[8]。

現在では、PPV の他に、polyacetylene (PA)、poly(*p*-phenylene) (PPP)、poly(*p*-phenylenevinylene) (PPV)、polyfluorene (PF)、polyaniline (PAni)、polypyrrole (PPy)、polythiophene (PT) およびこれらの共重合体を基本骨格とし溶解性を高めるためにアルキル基やアルコキシ基を側鎖に導入したり、シアノ基や低分子色素、燐光性有機金属錯体などの発色団を修飾付加したり、アモルファス性を高めるためにスピロ構造にしたものなど様々な機能性高分子材料が合成されている。特に、赤色発光材料として有名な PPV 誘導体である poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-*p*-phenylenevinylene] (MEH-PPV) は、ITO/PAni/MEH-PPV/Ca において外部量子効率 2~2.5%、発光効率 3~4.5 lmW⁻¹ を達成している^[9]。同様の性能向上は、正孔注入層の PAni を poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) に置き換えることで達成されている。

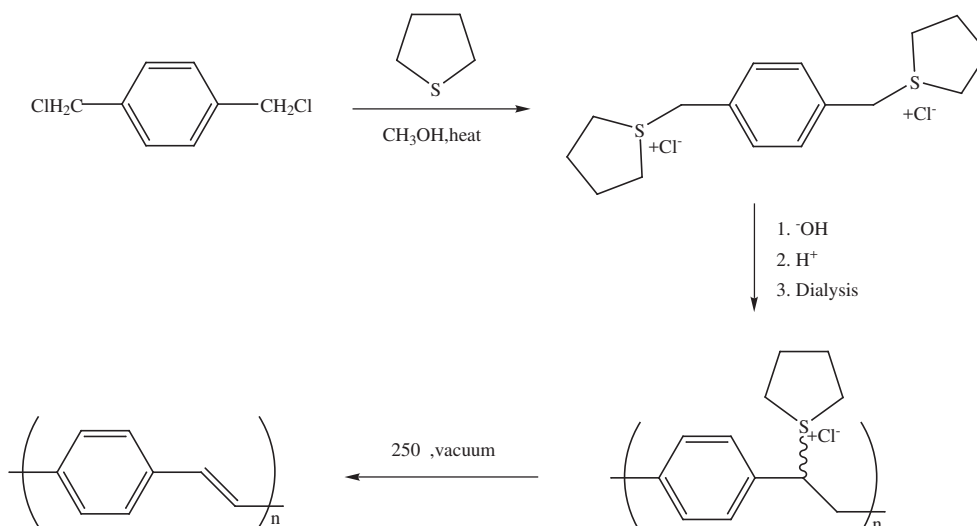


図 1.2: J.H.Burroughes らによる PPV の合成経路

1.3 有機薄膜作製方法について

有機 EL の発光層においては結晶のように分子間距離が密になると蛍光量子収率の低下や濃度消光による発光特性の低下を招くためにアモルファス膜を作製するのがよいとされている。現在までにアモルファスな有機薄膜を調整する方法として様々な方法があるが、大別して乾式法と湿式法の2つがある。乾式法では低分子や量体数の少ないオリゴマーなどを真空中で加熱し蒸発させ上部の基板に物理吸着させて薄膜を形成する方法であり、容易に材料の純度が高く平坦で均一な薄膜が得られることから最も用いられる方法である。しかし、高真空を実現するために大掛かりで高価な装置が必要である。

一方、量体数の多いオリゴマーやデンドリマー、高分子などは分子量が大きいため加熱による昇華が困難であるため溶液プロセスから製膜を行う湿式法が用いられる。湿式法には、スピコート法・キャスト法・ディップコート法・スプレー法・インクジェット法などがある。多くの湿式法では大気圧中で作業ができるために乾式法ほどの大掛かりな装置が必要でないが、いずれの方法も有機材料に高い溶解性と適度な粘度が求められる。このことから発光性高分子の新規材料開発では高分子の側鎖にアルキル基などを導入し分子間相互作用を抑制することで高い溶解性を実現している。長い側鎖の導入はよりアモルファスな薄膜を実現したり分子間距離が適当に離れることから蛍光量子収率が上がるなどの利点がある一方で、長い側鎖を導入により電荷キャリア移動度が抑制されるなどの問題もある。また、側鎖の導入という制約が自由な分子設計の妨げになっている。

実験室レベルでは基板の上に濃度数 wt% の液滴を垂らし基板を高速回転して薄膜を形成させるスピコート法が最も良く用いられる（図 1.3）。この方法は、平坦で均一な膜が容易に得られるが材料のほとんどが周りに飛び散ってしまうため材料の使用効率が悪い。また、いずれの湿式プロセスには（1）難溶性材料は使用できない。（2） μm オーダーでの任意のパターニングが困難である。（3）異種高分子材料による積層が困難である。（4）任意の膜厚制御が困難である。などの問題がある。

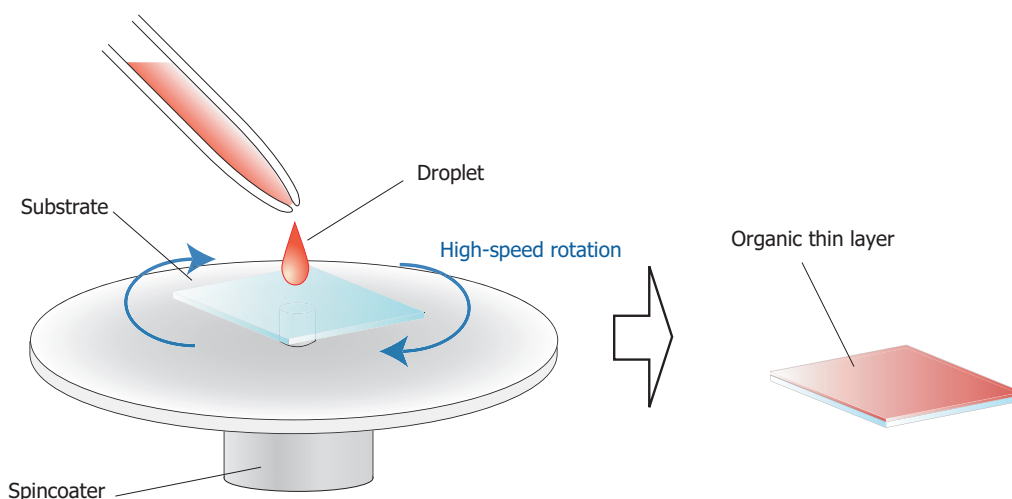


図 1.3: スピコート法の概略図

1.4 ディスプレイ作製を前提とした塗り分け技術

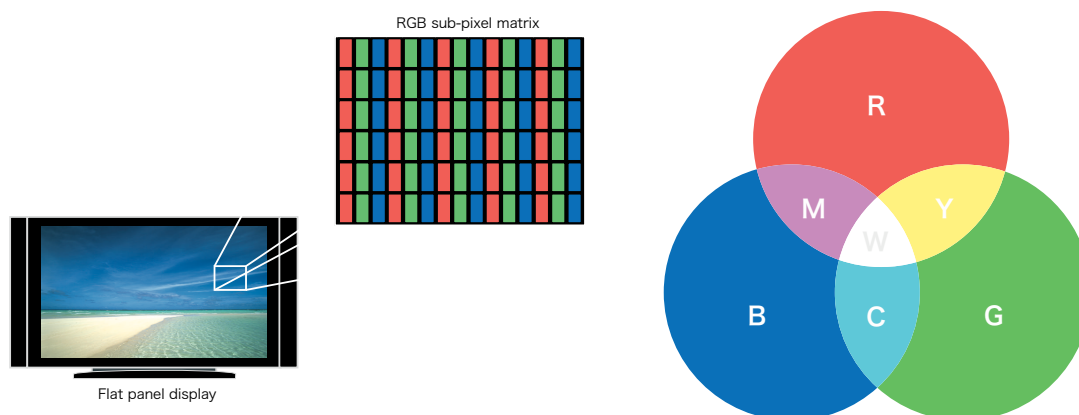


図 1.4: フラットパネルディスプレイの拡大図と光の三原色

フルカラーディスプレイを実現するためには、光の三原色である R（赤）、G（緑）、B（青）をサブピクセル単位で独立に発光させることが必要である（図 1.4）。有機 EL においてサブピクセル単位で RGB を発光させる方法として RGB それぞれの発光材料をサブピクセル単位で塗り分けて直接電圧を印可することで RGB を発光させる RGB 3 色独立塗り分け方式、白色有機 EL をバックライトとしてもちい RGB のカラーフィルターに透過させることで RGB を発光させるカラーフィルター透過方式、エネルギーレベルの高い青色有機 EL をバックライトとして用い RGB の蛍光体を間接的に発光させる蛍光体間接発光方式、RGB の発光材料を縦に積み上げて電圧印可により RGB を発光させるタンデム型 RGB 積み上げ方式の主に 4 つがある。独立塗り分け方式は、電圧印可により発光材料から直接光を取出すことから低電力消費で色純度が高いという利点があるが、塗り分けそのものが難しいという問題がある。特に、大型になると μm オーダーでの正確な位置決めが困難になる。カラーフィルター透過方式と蛍光体間接発光方式は、塗り分けの手間がなく製造も容易ではあるが、その構造上光の取出し効率が悪いという欠点がある。タンデム型 RGB 方式では他の 3 方式に比べて 1 つのピクセルで RGB を発光できるため解像度を高くできるという利点があるが、構造上特定色の光の取出し効率が低いという欠点がある [7, 16–19]。

現在、低分子材料を用いた RGB の発光材料をサブピクセル単位で塗り分けには真空蒸着法によりシャドウマスクを用いて塗り分ける手法が確立されている。高分子材料を用いた有機 EL ディスプレイ作製を前提としたサブピクセル単位での RGB の塗り分け手法としてインクジェット法 [20–22]、スクリーンプリント法 [23, 24]、スタンププリント法 [25–27]、感光レジスト法 [28–31]、レーザー加熱描画法 [32, 33]、スプレー法 [34] などがある（図 1.6）。

インクジェット法はプリント技術に応用したもので、1pL という液滴を垂らして薄膜を形成する方法で、必要な部分に必要な分だけ材料を滴下するので材料の使用効率が良いのが特徴である。また、基板上に撥インク性バンクを形成し高分子溶液を連続的に吐出することで任意の場所に液滴を着弾させて製膜を行うことで高分子層の高精細なパターンニングが可能であるなどの利点がある。一方で、溶媒が表面から揮発することに起因するコーヒー

ステイン効果により平坦で均一な薄膜を作るのが難しいことや、溶解度を高めるための分子設計が必要である（図 1.5）。また、材料を溶媒に溶かしてインクにすると、インクには比較的低粘度（50mPa・sec 以下）、高い表面張力（50mN/m 程度）が要求される。現在、セイコーエプソンやキャノンなどを中心に研究が進められている。スクリーンプリント法は親板に薄膜を形成し、ロールアウトで基板に任意に薄膜を刷り込む方法である。感光レジスト法は、溶液中に紫外線照射によって架橋反応を起こす材料を混ぜ込むか高分子そのものに架橋反応を起こす部位を持たせ、紫外線照射によりパターンニングを行うものである。レーザー加熱描写法はパターンニングに必要な無い部分をレーザーで取り除きパターンニングを行う。

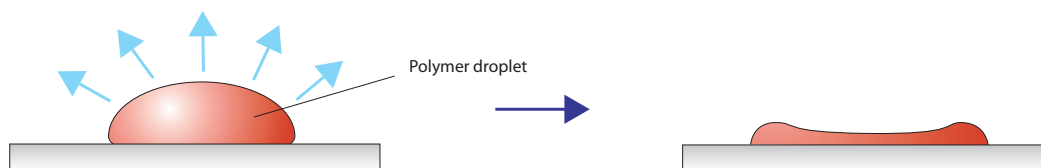


図 1.5: インクジェット法のコーヒーステイン効果

いずれの方法も一定の実績をあげているものの薄膜の純度や均一さなどに問題があり、低分子材料を用いた真空蒸着法ほどの実用化はなされていない。より大型なフルカラー有機 EL ディスプレイを作製するにあたり様々な方法が検討されているが、RGB 自発光型 3 色独立塗り分け発光方式で高分子発光材料を用いる場合、現在検討されているいずれの方法も製膜段階で材料に高い溶解性と適度な粘度が必要であった。そのため π 共役が複雑に発達した高分子や金属錯体を含んだ高分子などは特異な発光特性が得られるにも関わらず有機溶剤に対して難容性を示すため使用できなかった。また、今後は低分子や有機金属錯体、高分子など多種多様な組み合わせで使用されることが想像される。よって、材料の溶解度や粘度などの物性に関わらず材料の汎用性に富んだピクセル単位での塗り分け方法が望まれる。

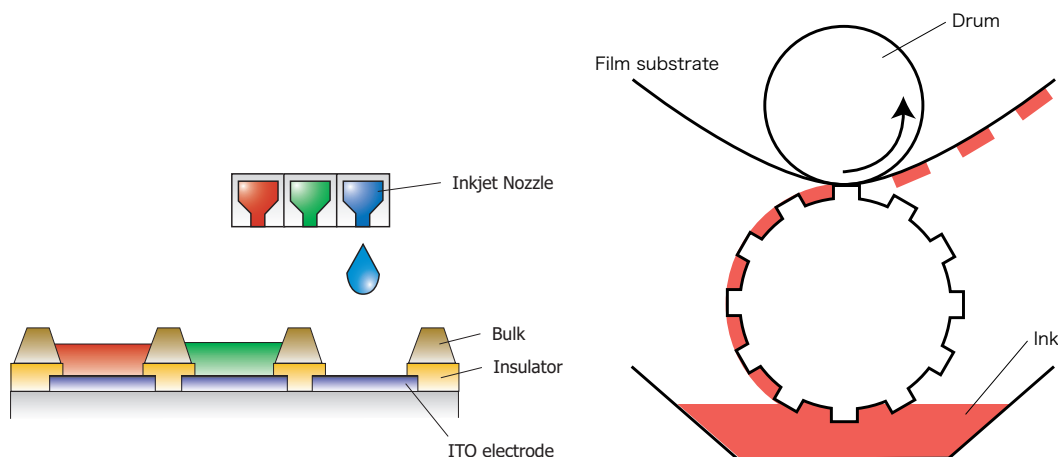


図 1.6: インクジェット法（左）とスクリーンプリント法（右）による塗り分けの概略図

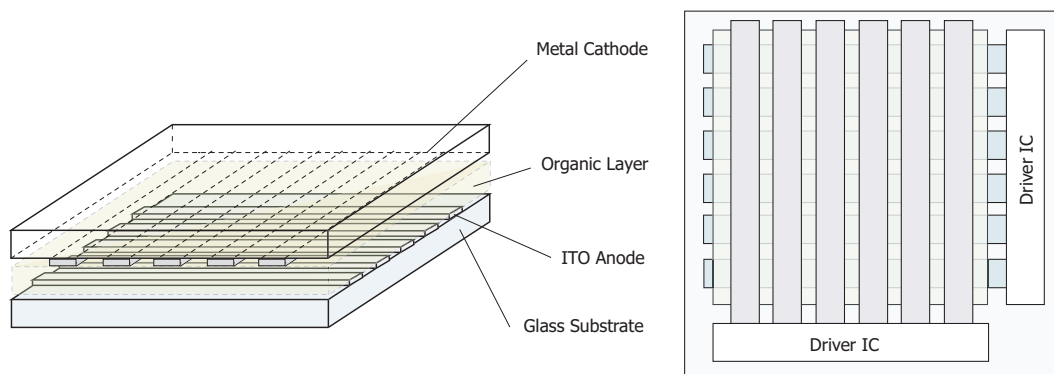


図 1.7: パッシブ駆動型有機 EL ディスプレイの概略図（右：鳥瞰図、左：断面図）

高分子材料を用いたフルカラー有機 EL ディスプレイはインクジェット法により大型化実用への可能性が示されているものの低分子系と比較して高純度に単一物質を抽出することが難しいことや製膜プロセスが高分子材料の特性を十分に引き出せるほど最適化されていないこと、発光特性の高効率化および素子寿命の向上を目的とした積層構造の構築が不可能であることなどにより、素子寿命の短さや素子の歩留まりの悪さなどが影響し実用化までには至っていない（図 1.7）。

しかし、機械的柔軟性に富んだ高分子材料を用いることは有機 EL に限らず有機光電変換素子、有機 FET などのフレキシブルデバイス実現に向けて必要不可欠である。また、大気圧中で簡便な低温プロセスによる作製が可能であるため、コストの大幅な低下が見込める。図 1.8 に大型でのフルカラーディスプレイを実現する手法を示す。しかし、現状課題として（1）発光効率の良い発光材料、熱や化学的变化に対して安定なキャリア輸送材料などの有機材料の開発、（2）パネルおよび素子の構造の最適化、（3）有機材料に適した発光駆動方式の開発、（4）低分子や高分子などの各有機材料に適した製膜プロセスの開発、（5）簡便でかつ平坦で均一な有機層を塗り分ける技術の確立 がある。これらが技術的に解決され有機 EL をディスプレイとして応用した場合の特徴を以下に示す。

- 自発光であるためコントラスト比が良く、低電圧・低電力消費
- 視野角依存性がなく視認性に優れ、ランバート分布に近い発光分布をもつ
- 発光現象がナノ秒オーダーであるため応答速度が速く動画再生に適している
- パネルの回路はパッシブ型でもアクティブ型でも対応できコスト削減が可能
- パネル構造が単純であり発光ユニットも数百 nm であるので非常に薄く軽い
- 基板にプラスチックなどを用いることでフレキシブル化が可能
- ブラウン管のように磁気の影響を受けない
- 分子設計によって様々な色が発光でき色再現性が良い

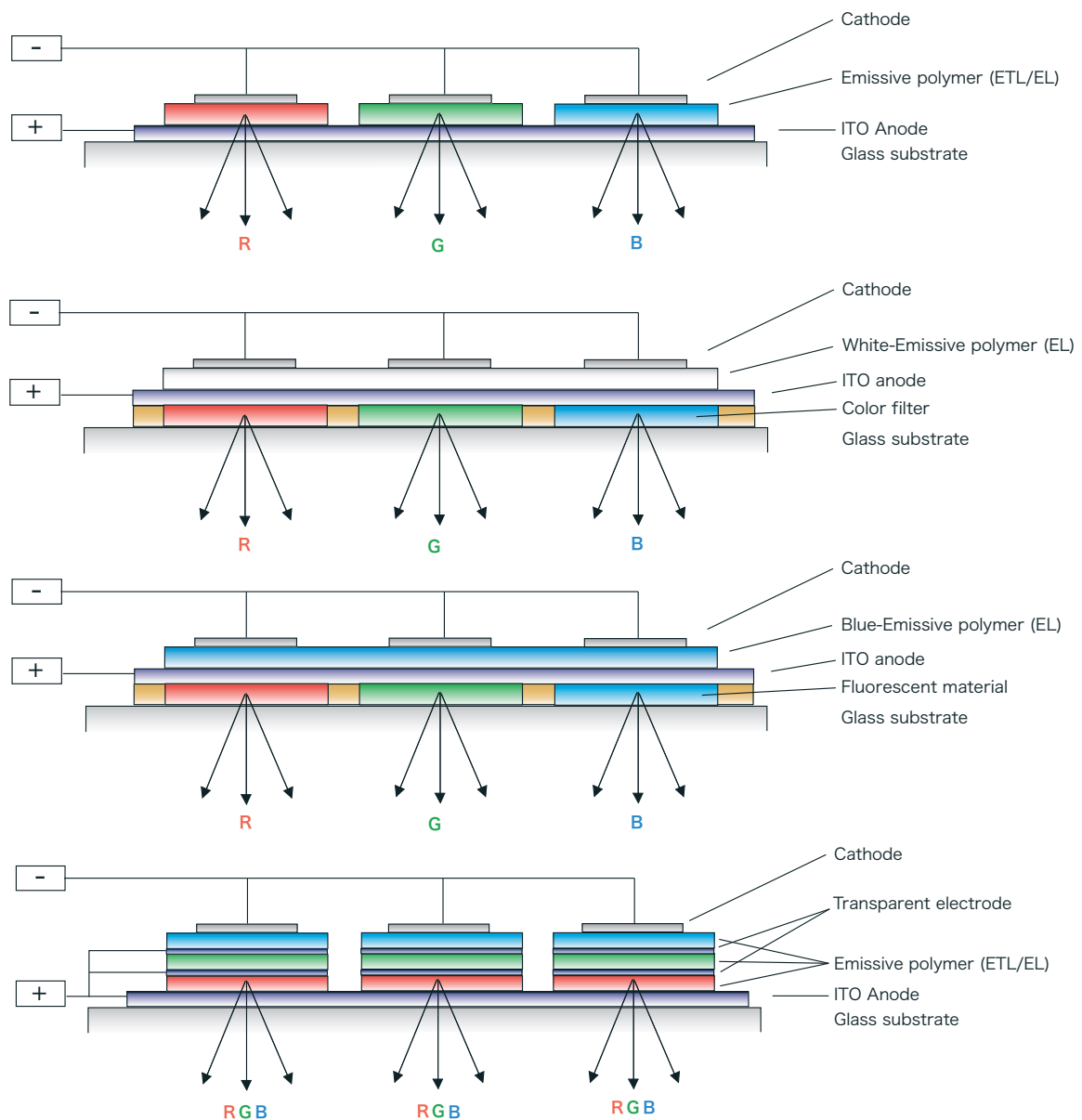


図 1.8: 有機 EL においてサブピクセル単位で RGB を表現する方法。上から、RGB 3 色独立塗り分け方式、カラーフィルター透過方式、蛍光体間接発光方式、タンデム型 RGB 発光方式の概略図

1.5 研究の目的

上記の薄膜プロセスの問題を解決するために、当研究室が開発した濃度数 ppm という希釈濃度の有機材料溶液を窒素ガスをぶつけることで霧状に噴射し直接基板に吹き付けて薄膜を形成する Evaporative Spray Deposition from Ultra-dilute Solution (ESDUS) 法によりシャドウマスクを用いて簡便に平坦で均一な有機層の塗り分けを行う手法を確立することをこの研究の目的とする（図 1.9）。

ESDUS 法は超希釈濃度の溶液から薄膜を調製するため材料の汎用性に富んだ優れた方法であるが、ESDUS 法の現状では未だに材料に合わせた製膜条件の最適化が定まっておらず、高分子単層 EL 素子を作製しても発光特性に異常があるなどの問題点がある。よって、材料に合わせて装置のパラメーターを最適化するとともに、EL 素子においても従来法であるスピコート法と同等の発光特性を持たせることが必要である。

また、高分子材料を用いることの最大の利点は、その機械的強度の柔軟性にある。高分子材料は分子鎖が伸び縮みすることである程度の伸縮性をもつことができる。よって、プラスチック基盤上に製膜を行うことでフレキシブルなデバイスの作製が可能となる^[35,36]。将来的には、これらを実現する過程で素子構造の最適化の一環として高分子材料による高分子多層 EL 素子および高分子混合 EL 素子の検討が必要となると考えられる。材料の持つ特性を最大限に引き出すためにも ESDUS 法により高分子材料を使った新しい素子構造の提案を行うのも本研究の重要な目的である。

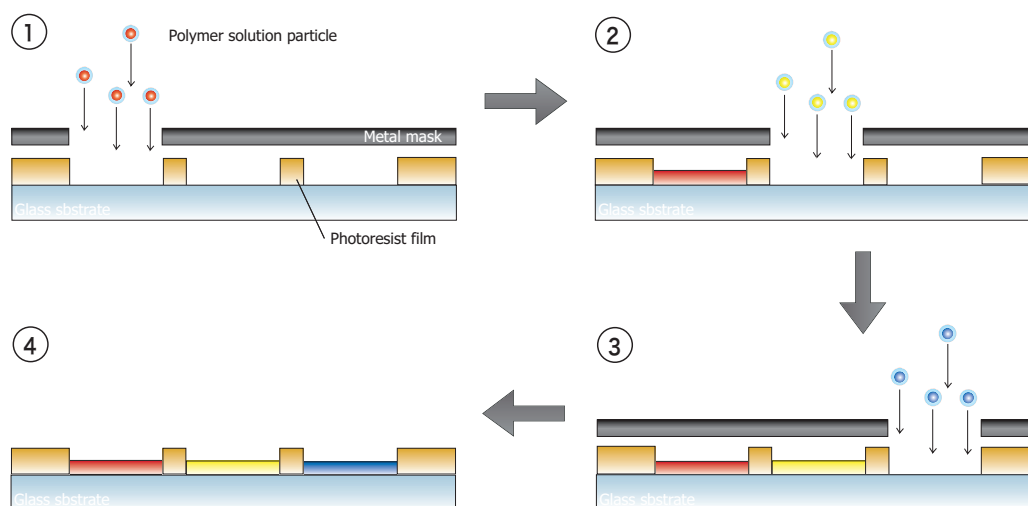


図 1.9: ESDUS 法による有機層の塗り分けの概略図

2 有機 EL の概説

2.1 有機 EL の基本原理

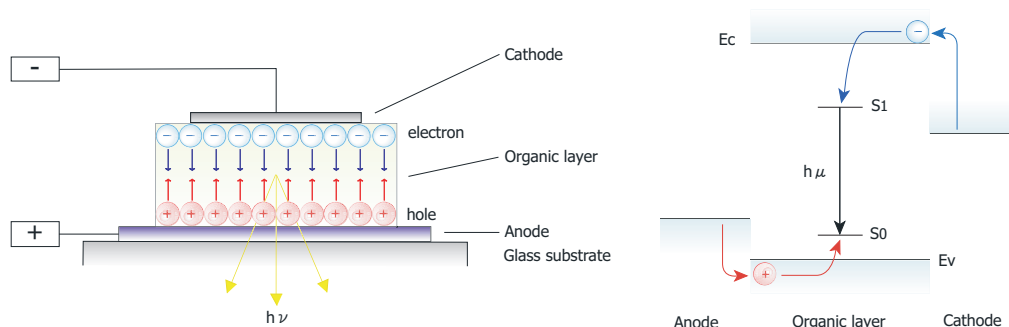


図 2.1: 有機 EL の動作機構

一般的に高分子材料で用いられる最も単純な素子構造である単層型有機 EL 素子の動作機構を図 2.1 に示す。透明電極である陽極と金属電極である陰極の間に厚さ約 100 nm の有機層がある。陽極からは有機層の Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) 準位に正孔を注入し、陰極からは有機層の Lowest Occupied Molecular Orbital (LUMO) 準位に電子を注入する。この現象をキャリア注入現象と呼ぶ。透明電極である Indium Tin Oxide (ITO) は UV オゾンによる表面処理を施すことで 4.8 eV の仕事関数があり、有機層は 5.0~6.5 eV 程度の HOMO 準位を持つものが多い。そのため、陽極と有機層の間には 1 eV ものエネルギー障壁が生じる。また、陰極と有機層の界面についても同様のことが言え、効率の良い正孔と電子の注入を行うためにはこれらの界面でのエネルギー障壁を低減する必要がある。

しかし、実際には界面でのエネルギー障壁が高いにも関わらず電圧印可により有機層に電荷が注入され電流が流れる。これは、有機層に注入された正孔もしくは電子が電圧印可によって発生した電界勾配により対極方向に向かって有機層内に隣接する分子の π 共役中を移動するためである。この π 共役中を電荷が移動する過程は、電子の受け渡しそのものなので分子の酸化・還元反応の繰り返しとも取れる。陽極界面では分子の π 共役上の電子が取り出されて（酸化されて）ラジカルカチオンが、陰極界面では分子の π 共役上に電子が注入され（還元されて）ラジカルアニオンが生成し隣接する分子と酸化還元反応を繰り返してキャリア移動が行われる。アモルファスな有機薄膜中の分子はファン・デル・ワールス力により集合体を成しているため、分子間の相互作用は通常数 meV 程度であり非常に弱い。そのため、分子の孤立性が維持されており、無機物結晶のようにバンド形成はほとんど生じていない。

有機層内の分子中で再結合した正孔と電子はスピン統計により約 1:3 の割合で一重項励起子もしくは三重項励起子を形成する。再結合が起こらなかったキャリアは発光には寄与しない電流となる。蛍光材料を用いた場合、一重項励起子が発光に寄与し、三重項励起子は無放射遷移による非発光過程を経て基底状態に戻るため発光には寄与しない（図 2.2）。ただし、燐光材料であるイリジウムやルテニウムなどを中心金属とする有機金属錯体は、

重金属のスピン-軌道相互作用により S1 から T1 への系間交差がほぼ 100% 起こり、三重項からも燐光として光が取出されるため再結合した励起子のほぼ 100% が発光に寄与する。また、 π 共役の長い高分子では高分子鎖内で正孔と電子の波動関数が直接重なり合うためスピン禁制により一重項励起子の生成が優勢となり、その結果一重項生成率が低分子での 25% を超えて 60% 近くなるという報告もある [37,38]。

素子内部での発光を定量する方法として内部量子効率がある。内部量子効率 η_{int} は、素子に注入した電子数 N_{in} に対して素子内部で発生した光子数 N_{em} で表される。

$$\eta_{int} = \frac{N_{em}}{N_{in}} \quad (2.1)$$

また、内部量子効率 η_{int} は正孔と電子の注入バランス因子 γ 、キャリア再結合による発光性励起子の生成率 η_r 、材料の内部発光量子収率 ϕ_f を用いて以下のようにも表される。

$$\eta_{int} = \gamma \cdot \eta_r \cdot \phi_f \quad (2.2)$$

γ は外部電極から注入された正孔と電子が再結合し消費される度合いを示し、どちらかの電荷が過剰に注入され再結合に関与せず有機層内を通過する場合は 1.0 より小さくなる。単層型素子の場合、等量の正孔と電子を注入することは困難であるので、1.0 より小さくなる。一方、積層型素子の場合はバランスの取れた正孔と電子の注入が可能であるので 1 に近づく。キャリア再結合による発光性励起子の生成率 η_r は、正孔と電子が再結合する時はスピン多重度の違いにより、一重項励起子と三重項励起子が 1 : 3 の割合で生成する。蛍光材料を用いた場合には一重項励起子が発光性励起子となるので η_r は最大で 0.25 となる。内部発光量子収率 ϕ_f は、孤立した分子 1 個から発光励起子により発せられる光の割合であり、内部発光量子効率の高い材料を用いれば 1.0 に近い値を容易に得ることが出来る。よって、蛍光材料を用いた場合の理論上限値は、

$$\begin{aligned} \eta_{int} &= \gamma \cdot \eta_r \cdot \phi_f \\ &= 1.0 \times 0.25 \times 1.0 \\ &= 0.25 \end{aligned} \quad (2.3)$$

となる。さらに、内部で発生した光が素子外部に放出された光子数で計算する外部量子効率 η_{ext} がある。外部量子効率 η_{ext} は、内部量子効率 η_{int} と素子内部からの光取出し効率 χ を用いて次式のように定義される。

$$\eta_{ext} = \chi \times \eta_{int} \quad (2.4)$$

素子内部からの光取出し効率が発光波長に依存しないと仮定すると、発光中心が屈折率 n の媒体を伝播するとき、この媒体から屈折率 1.0 の空气中へ光が取出されるとき取出し効率 χ は次式で与えられる。

$$\chi = \frac{1}{2}n^2 \quad (2.5)$$

有機 EL において発光層に用いる有機材料の屈折率は約 1.7 であるので、 χ は 0.2 となる（ただし光取り出し効率を向上させるためにシリカゲルを混入したガラス基板やガラスメサを利用したものはこれに限らない（図 2.3） [39,40]）。また、外部量子効率 η_{ext} は内部量

子効率 η_{int} と正孔と電子の注入バランス因子 γ 、キャリア再結合による発光性励起子の生成率 η_r 、材料の内部発光量子収率 ϕ_f 、取出し効率 χ の積により次のように表される。

$$\eta_{ext} = \eta_{int} \cdot \gamma \cdot \eta_r \cdot \phi_f \cdot \chi \quad (2.6)$$

これによると蛍光材料を用いた場合の理論最大外部量子効率、5% となる。

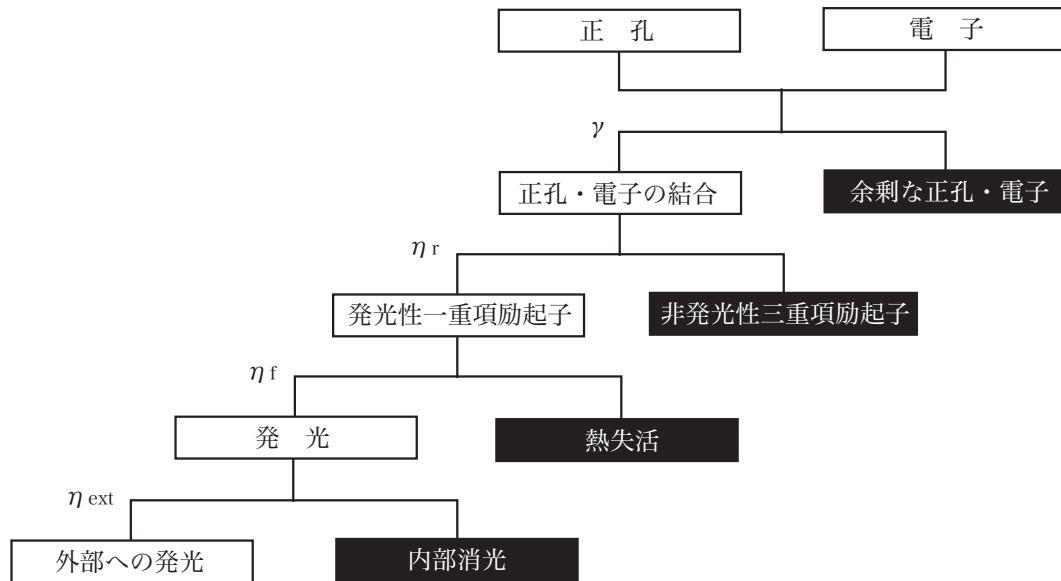


図 2.2: 蛍光材料を用いた場合の発光過程

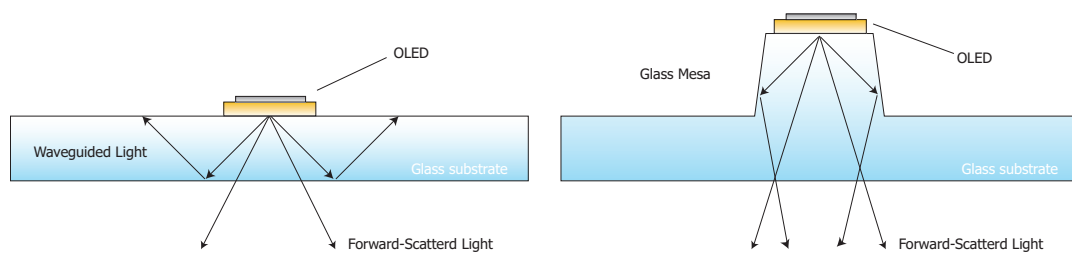


図 2.3: シリカゲルによる内部反射（左）とガラスメサによる反射（右）による光取り出し率向上の技術

2.2 有機 EL の評価方法

有機 EL 素子の発光特性を評価する場合、視観効率と量子効率がある。ディスプレイとしての効率を示すものとしては、素子から放出される全光束 (lm) を電力で割った電力効率 $\eta_e(lm/W)$ が用いられる。有機 EL 素子を完全拡散面光源と仮定した場合、輝度 $L(cd/m^2)$ と電流密度 $P_i(W/m^2)$ から電力効率 $\eta_e(lm/W)$ は次式のように求められる。

$$\eta_e(lm/W) = \pi \times \frac{L(cd/m^2)}{P_i(W/m^2)} \quad (2.7)$$

光束は分光感度（標準比視感度）の要素を含む。有機 EL 素子で広く用いられる発光効率は単位電流あたりの輝度を示す電流効率 $\eta_c(cd/A)$ である。この電流効率は素子への印可電圧には無関係であるため、発光材料自体の発光性能を表現するのに適している。

$$\eta_c(cd/A) = \frac{L(cd/m^2)}{J(A/m^2)} \quad (2.8)$$

しかし、素子から放出される光子のエネルギーは有機材料によって異なるため素子に注入した電子に対して光子がいくつ放出されるかを知るには外部量子効率を用いるのが適当である。素子より入力エネルギー $P_{in}(W/m^2)$ に対して $P_{emis}(W/m^2)$ の発光エネルギーが発生したとする。通常、有機物からは単一波長ではなく、ブロードな発光スペクトルを持つ。発光波長 λ の光子 1 つには hc/λ のエネルギーを持つので、単位波長あたりの光子数と hc/λ の積を発光波長範囲 λ_L から λ_U の範囲で積分すると、 P_{emis} は以下のように求まる。

$$P_{emis} = F_0 \int_{\lambda_L}^{\lambda_U} F(\lambda) \frac{hc}{\lambda} d\lambda \quad (2.9)$$

実際の測定計では単位波長あたりの光子数は観測できないので EL スペクトル $F(\lambda)$ を用いて相対的な光子数とした。また、 F_0 は相対値を絶対値にするためのスケール係数である。

内部量子量子効率 η_{int} は、素子の単位面積・単位時間あたりに流れたキャリア数 N_{in} に対して発生した光子数 N_{emis} の比 N_{emis}/N_{in} で表される。しかし、実測系では素子内部のキャリア数を測定することはできないので正孔と電子の注入バランスが取れていると仮定して外部回路を流れる電流密度 J と電気素量 e により $N_{in}=J/e$ と表される。一方、発生した光子数 N_{emis} は以下のように表される。

$$N_{emis} = F_0 \int_{\lambda_L}^{\lambda_U} F(\lambda) d\lambda \quad (2.10)$$

よって、内部量子量子効率 η_{int} は、

$$\begin{aligned} \eta_{int} &= \frac{N_{emis}}{N_{in}} \\ &= \frac{eF_0}{J} \int_{\lambda_L}^{\lambda_U} F(\lambda) d\lambda \end{aligned} \quad (2.11)$$

と表される。素子の単位面積から発光する全光束 $M(lm/m^2)$ は、単位面積あたりの発光エネルギー P_{emis} と、波長 555nm における放射束の単位 (W) と光束の単位 (lm) を関係付

ける最大視感度 $K_m(683\text{lm/W})$ と標準比視感度曲線 $\bar{y}(\lambda)$ 、素子外部への取出し効率 χ を用いて以下のように定義される。

$$M = \chi F_0 \int_{\lambda_L}^{\lambda_U} \frac{hc}{\lambda} F(\lambda) K_m \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (2.12)$$

また、素子からの発光放射パターンが完全拡散面（ランバーシアン）であると仮定すると正面輝度と全光束の関係は以下ようになる。

$$M = \pi L \quad (2.13)$$

よって、スケーリング係数 F_0 は以下ようになる。

$$F_0 = \frac{\pi L}{\chi K_m hc} \frac{1}{\int_{\lambda_L}^{\lambda_U} \frac{F(\lambda)}{\lambda} \bar{y}(\lambda) d\lambda} \quad (2.14)$$

最終的に、測定系において外部量子効率 η_{ext} は実測される輝度 $L(\text{cd/m}^2)$ 、電流密度 $J(\text{A/m}^2)$ 、波長 λ 、EL スペクトル $F(\lambda)$ 、図 2.7 に示す標準比視感度 $\bar{y}(\lambda)$ と定数である電荷素量 $e : 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ 、プランク定数 $h : 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ 、光速 $c : 2.99 \times 10^8 \text{ m/s}^2$ 、最大視感度 $K_m : 683 \text{ lm/W}$ によって次式で表される。

$$\eta_{ext} = \frac{\pi L E}{K_m h c J} \frac{\int_{\lambda_L}^{\lambda_U} F(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_L}^{\lambda_U} \frac{F(\lambda)}{\lambda} \bar{y}(\lambda) d\lambda} \quad (2.15)$$

このように、輝度計から測定した正面輝度と電流密度、EL スペクトルから外部量子効率 η_{ext} を求める方法を輝度換算法と呼ぶ。ただし、この方法には以下の仮定が必要なので注意しなければならない。

- ・素子からの発光放射パターンが完全拡散面である
- ・発光スペクトルが角度によって変化しない
- ・輝度計ごとの測定精度の誤差が無視できる

本研究では、スペクトルの異なる様々な発光性高分子材料を用いるので有機 EL 素子の評価を行う時はこの輝度換算法により素子特性の評価を行うものとする。作製した有機 EL 素子は大気中の水分や酸素に非常に弱く劣化するので、石英ガラス窓のついたクライオスタットに入れてロータリーポンプにて減圧下で測定を行っている。装置は、電源（Keithley 238）、輝度計（Topcom BM-5A）、デジタルマルチメーター（ADVANTESR 6817E-DC）を用いている。実際の測定系を図 2.4、2.5、2.6 に示す。

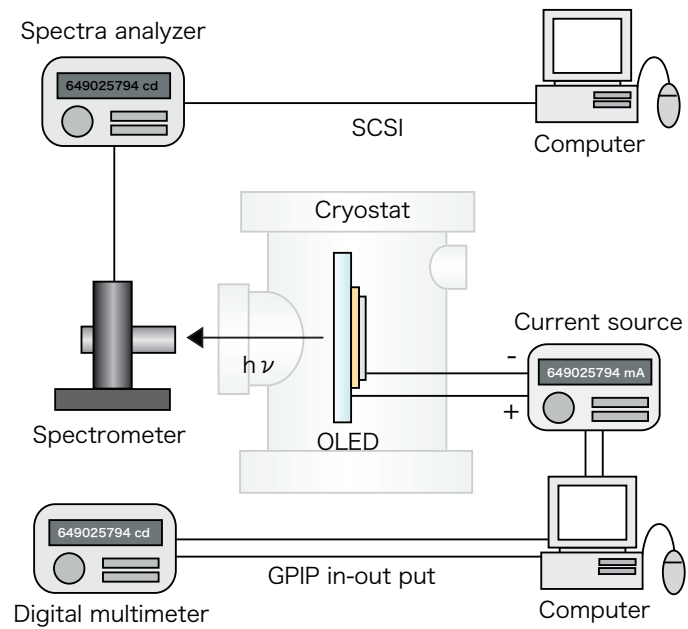


図 2.4: 電流密度-電圧-輝度 (I-V-L) 測定系

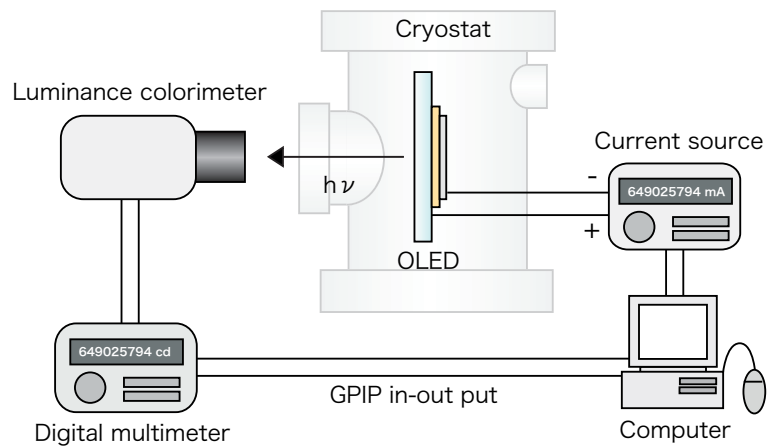


図 2.5: EL スペクトル測定系

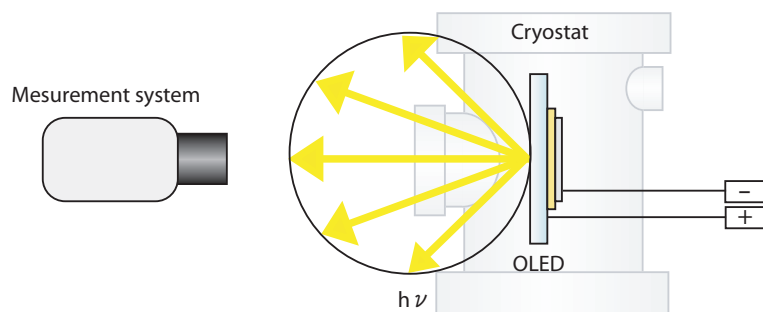


図 2.6: 有機 EL 素子からランバーシアンで放出される光

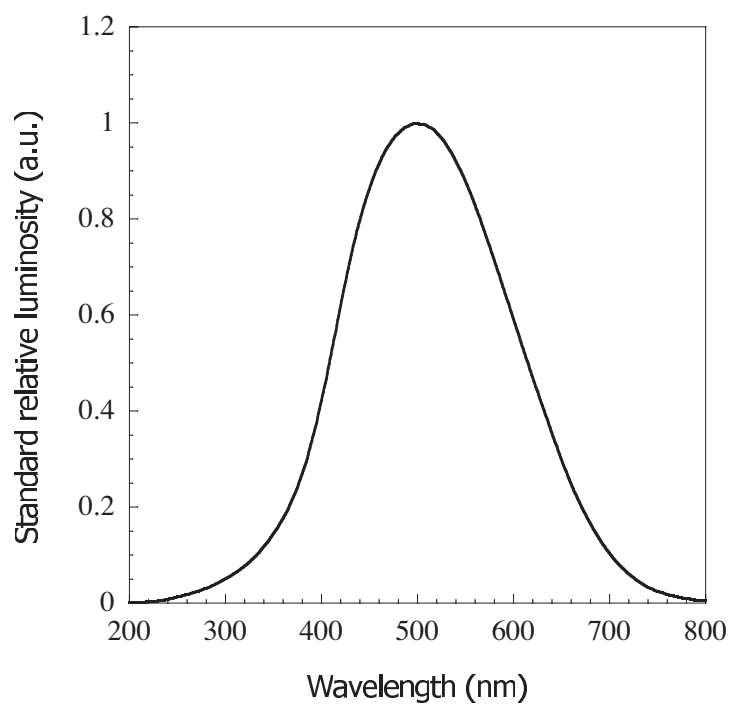


図 2.7: 標準比視感度特性

2.3 本研究で用いる有機 EL 素子の材料

本研究では、高分子材料を用いて各実験を行っている。以下に本研究で使用する材料の機能別に陽電極、正孔注入層、発光層、アルカリ金属層、陰電極に分けられる。

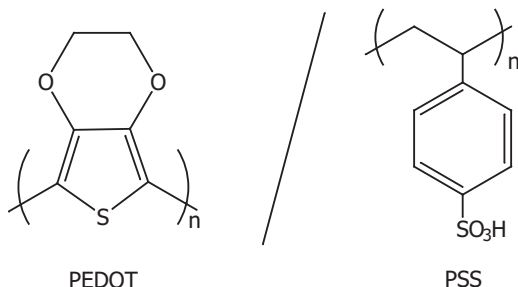
陽電極

有機 EL 素子の電極には基板側の陽極と素子上部の陰極がある。一般に、陽極として有機層に正孔を注入できる透明導電材料を、陰極として有機層へ電子を注入するために仕事関数の小さい金属材料を用いる。

陽極材料として導電性、光透過性、エッチング加工が容易な ITO（膜厚：150nm、表面抵抗：10Ω/□、）を用いる。ITO の仕事関数は、4.6~5.0eV 程度で正孔輸送材料の HOMO 準位（5.0~5.5eV）に近いので正孔の注入に優れている。ガラス基板上への ITO の製膜には 300℃程度の基板温度でスパッタ法や電子ビーム法、イオンプレーティング法などが用いられる。よって、ITO は結晶粒成長をするため表面に数 nm の凹凸がある。

正孔注入層

正孔注入層として PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylene dioxythiophene) : poly(styrene sulfonate)) を用いる。PEDOT:PSS は、ポリチオフェン誘導体にポリスチレンスルホン酸をドーピングしたものである。PEDOT は化学ドーピングによって高ドープ状態における電荷キャリアの移動度は $2.0 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$ 、電気伝導度は 600 Scm^{-1} にもなることが報告されている。これは、電子供与性置換基による誘起効果により芳香型からキノイド型への構造変化が一層安定化されることに起因する^[41, 42]。PEDOT:PSS の挿層により ITO から発光層へのエネルギー障壁を緩和するとともに効率よく正孔を発光層へ注入できる^[43]。また、別の目的として表面の粗い ITO に直接発光層を製膜し素子を作ると ITO の突起部分に電圧が集中し、結果的に短絡やダークスポット、素子寿命の低下を招いてしまうため表面を平坦で均一にするためのバッファ層としての役割もある。また、PEDOT:PSS は Chloroform や Toluene などの有機溶媒に対して不溶であるためスピンコート法により発光層の積層が可能であるなどの利点もある。



発光層

本研究では光の三原色である RGB の高分子発光材料のモデル分子として、R に MEH-PPV (Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene-vinylene] - End capped with DMP、 M_w (GPC vs PS)=1000000、American Dye Source Inc. ADS100RE Lot#04B008PA)、G に CN-PDHFV (Poly[(9,9-dihexyl-2,7-(2-cyanodivinylene)- fluorenylene)], M_w (GPC vs PS)=120000、American Dye Source Inc. ADS127GE Lot#04G058PA)、B に PFO (Poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl) - End capped with DMP、 M_w (GPC vs PS)=140000、American Dye Source Inc. ADS129BE Lot#021029W) を用いる。図 2.8 に各モデル分子の化学構造と発光スペクトルを示す。

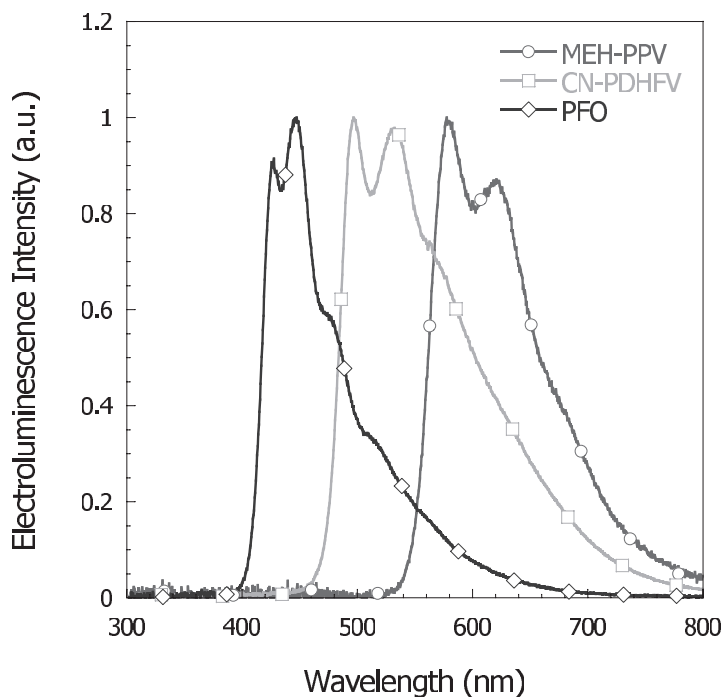
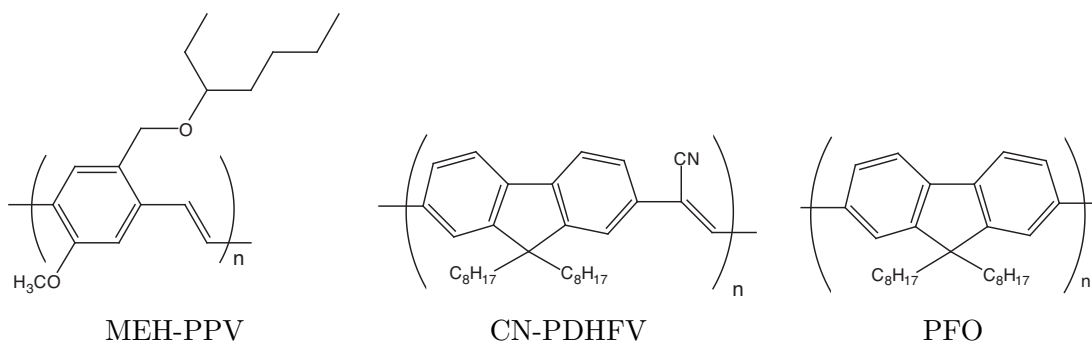


図 2.8: 発光性高分子材料の EL スペクトル

アルカリ金属層と陰電極

低分子蒸着系において有機層と陰電極の間に真空蒸着法によりフッ化リチウム (LiF) を 0.5nm という極薄膜を挿入することで有機層への電子注入が促進される発光特性が向上するという報告を受け、特性向上のために広く用いられている。図 2.9 に真空蒸着法で使用する装置の概要を示す。また、このアルカリ金属層には真空蒸着による金属陰極の蒸着の際に金属原子が有機層へ直接打ち込まれるのを防ぐバッファ層としての役割もある。仕事関数の小さいアルカリ金属層の挿入によってなぜ有機層への電子注入が促進されるかははっきりとした結論は未だに得られていないが、I-V-L 特性より明らかに電子注入が良くなっていることから何らかの原因で有機層と陰電極のエネルギー障壁が低下しているのは確実である。これがアルカリ金属が有機層界面でドーピングを起こし電子受容性を向上させているものなのかアルカリ金属が陰電極と合金となり有機層と合金のエネルギー障壁が低下したと考えられる。

陰極には仕事関数の小さな金属がよく用いられる。有機 EL の研究の初期には仕事関数の低い Mg と耐酸化性の強い Ag の合金 (Mg:Ag=9:1) が用いられたが、最近では LiF (0.5nm) /Al (80nm) を用いると発光特性が向上することが報告されており低分子 EL 素子によく用いられる。高分子単層 EL 素子のアルカリ金属層にはよりカルシウムが用いられるが、本研究では素子を作製する過程で大気暴露多く、カルシウム電極を酸化させその性質を十分に引き出すことができないことから LiF と Al の真空蒸着により電極を形成している。

また、アルカリ金属層に炭酸セシウム (CsCO_3) を用いると発光特性が向上するという報告を受け、アルカリ金属層の挿入による発光特性の影響について調べるため、 CsCO_3 を用いた有機 EL 素子も作製している。

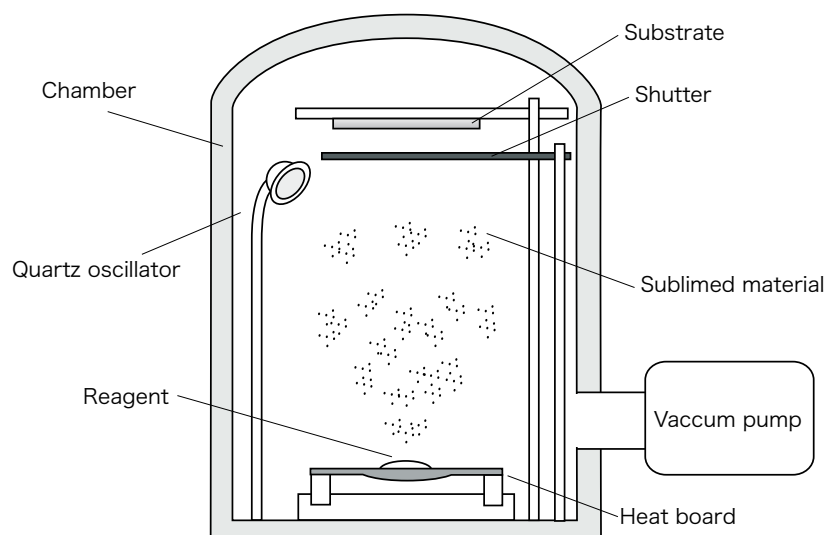


図 2.9: 真空蒸着器の概略図

2.4 有機 EL 素子の作製方法

一般的な有機 EL 素子はガラス基板、ITO 透明電極、複数の有機層、金属電極からなる。本研究では、主に高分子単層 EL 素子の作製を行っているので、その作製方法を述べる。大きくわけて ITO 基板の処理、陰極バッファ層の製膜、発光層の製膜、アルカリ金属バッファ層と金属電極の蒸着である。図 2.10 に一連の作業行程を示す。以降、特に断りがない限り素子作製手順はこれに従う。

以下に使用する試薬をあげる。

ITO 透明電極基板 (SLR 規格)	三容真空工業株式会社
ポジ型レジスト液 (OFPR-800)	東京応化工業株式会社
レジスト現像液 (NMD-3)	東京応化工業株式会社
Hydrochloric acid (特級)	和光純薬工業株式会社
Nitric acid (特級)	和光純薬工業株式会社
中性洗剤 (ホワイ ト 7-NL)	ユーアイ化成株式会社
Aceton (特級)	和光純薬工業株式会社
Ethanol (特級)	和光純薬工業株式会社
Chloroform (特級)	和光純薬工業株式会社
Toluene (特級)	和光純薬工業株式会社
THF (特級、安定剤含有)	和光純薬工業株式会社
Lithium Fluoride (特級)	和光純薬工業株式会社
Cesium carbonate (特級)	和光純薬工業株式会社
Aluminium (真空蒸着用)	和光純薬工業株式会社

以下に使用する器具および装置をあげる。

0.5 μ m メンブレンフィルター (13JP050AN)	ADVANTEC 株式会社
0.45 μ m メンブレンフィルター (13HP045AN)	ADVANTEC 株式会社
タンタル製蒸着ボード (SS-1-10)	ニラコ
タングステン製蒸着ボード	ニコラ
スピンコーター (K-359 S-1)	有限会社 共和理研
UV 露光機 (ROBOLIGHT MODEL BOX-7)	サンハヤト株式会社
UV オゾンクリーナー (NL-UV253)	日本レーザ電子株式会社
真空蒸着装置	ULVAC 株式会社

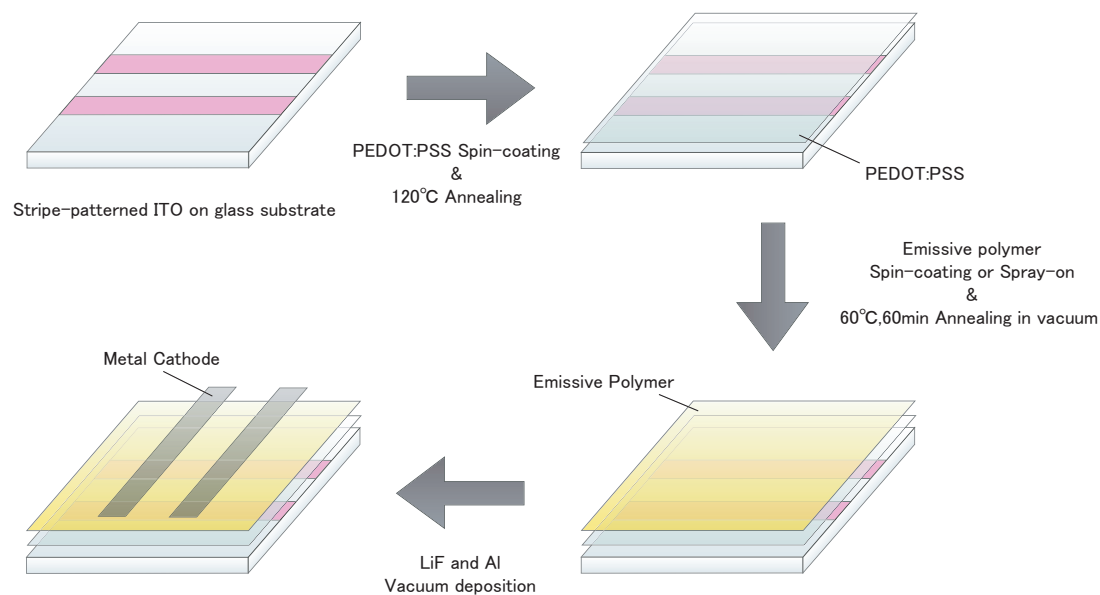


図 2.10: 高分子単層 EL 素子の作製手順

ITO 透明電極作製と前処理

ITO パターニング

1. スピンコーターの回転部に ITO が上面になるように基板（100 mm×100 mm）を固定する。
2. 基板上的ホコリをダストブローで取り除き、レジスト液を同心円状に塗布し、回転（1st：800 rpm,10sec、2nd：1200 rpm,20sec）する。
3. 乾燥機（90℃に設定）に30分入れた後、光が当たらないように5分間炉冷する。
4. 2mm ストライプパターンのシャドウマスクを基板の上に被せ、UV 露光機により約10分間露光し、その後約5分間ポジ型現像液に浸す。
5. ITO 基板を現像液から取り出し、基板を水道水で洗う。
6. 王水（イオン交換水:硝酸:塩酸＝1:1:3）をイオン交換水→塩酸→硝酸の順に入れてエッチング溶液を調製後、基板を入れて8 - 12分間エッチングを行う。
7. 炭酸水素ナトリウムを加えた水に浸し、酸を取り除いたら基板を水でよく洗う。
8. ITO 基板を20 mm × 20 mm に切り、アセトンでレジスト膜を取り除く。

基板洗浄

1. 洗浄器にアセトンと ITO 基板を入れ、5分間超音波洗浄をする。
2. 中性洗剤の3% 希釈水で15分間超音波洗浄 ×2 回。
3. イオン交換水で15分間超音波洗浄 ×2 回。
5. エタノールで15分間超音波洗浄 ×2 回。
6. エタノール中に基板を保存。

素子作製前処理

1. エタノール中で5分間、煮沸洗浄する。
2. 基板をUVオゾンクリーナーに入れる。UV照射時間は20分、その後は窒素ガス置換する。

PEDOT:PSSの製膜

1. $0.45\mu\text{m}$ メンブレンフィルターで PEDOT:PSS 水溶液を濾過し、溶け残りや不純物を取り除く。
2. PEDOT:PSS 水溶液を ITO 基板上に塗布し、スピncコート (1500rpm, 30sec) する。
3. 製膜後、水分除去のために 120°C 、5分間加熱処理をする。その後、ゆっくり炉冷する。

スピncコート法による発光層の製膜

1. 発光材料を Chloroform (特級) に溶かし込み 1wt% 溶液を調製し、約6時間攪拌する。
2. $0.5\mu\text{m}$ メンブレンフィルターで溶液を濾過し、溶け残りや不純物を取り除く。
3. 高分子溶液を基板上に塗布し、スピncコート (500~3000rpm, 30sec) する。
4. 製膜後、溶媒除去のために減圧下で 60°C 、60分間加熱処理をする。

ESDUS 法による発光層の製膜

1. 発光材料を THF (特級、安定剤含有) に溶かし込み濃度 4ppm の溶液を調製し、約6時間攪拌する。
2. ESDUS 法により霧状に噴射した高分子溶液を基板上に吹き付ける。
3. 製膜後、溶媒除去のための加熱処理はしない。

真空蒸着法による LiF、Al の蒸着

1. タンタル製蒸着ボードに LiF を 1mg、タングステン製蒸着ボードに Al を 100mg 設置する。
2. 有機層を製膜した基板に 2mm ストライプパターンの ITO に交差するように同じく 2mm のストライプパターンのシャドウマスクを被せる。
3. 基板を設置し、 $2.0\sim 4.0\times 10^{-6}\text{Torr}$ の減圧下で LiF を 1.0nm、Al を 80nm 蒸着する。
蒸着速度は、 $0.1\text{\AA}/\text{s}$ である。

3 スピンコート法による素子作製と評価

3.1 はじめに

従来法であるスピンコート法により RGB それぞれの発光材料の基礎データの収集を目的とする。また、ESDUS 法で作製した高分子単層 EL 素子において有機層の膜厚、基板温度の影響などが発光特性がどのように変化するかをあらかじめ知る必要があるため、RGB それぞれの発光材料について発光層の膜厚依存性、アニーリングによる発光特性の変化、より高輝度を得るための炭酸セシウムを用いた素子の作製と評価を行った。

3.2 発光層の膜厚依存性

RGB それぞれの発光材料についてスピンコート法により回転数を 500~3000rpm とし膜厚を変化させながら高分子単層素子の作製および発光特性の評価を行った。図 3.1 に作製した素子の構造とそのエネルギーダイアグラムを示す。また、作製した素子の発光特性と EL スペクトルを図 3.2、図 3.3、図 3.4 に示す。各発光材料の素子は膜厚が厚くなるほど発光に必要な駆動電圧と電流密度が高くなる傾向が見られた。最も発光効率のよい膜厚は 100nm 前後であり、それ以上になると発光効率が低下することがわかる。

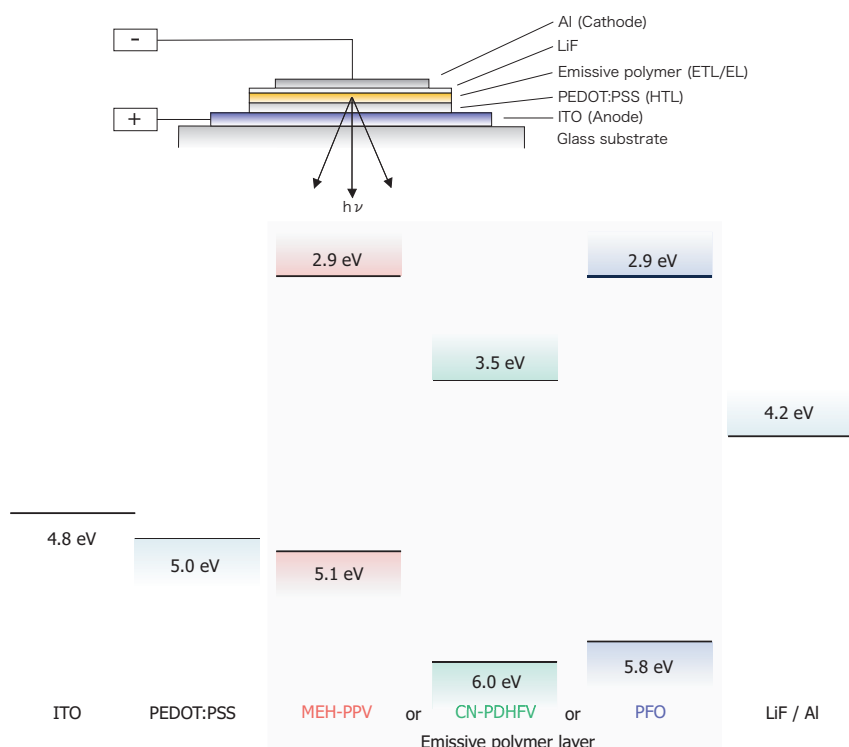


図 3.1: ITO/PEDOT:PSS(30nm)/Emissive polymer/LiF(1.0nm)/Al(80nm) の素子構造概要図（上）と素子のエネルギーダイアグラム（下）

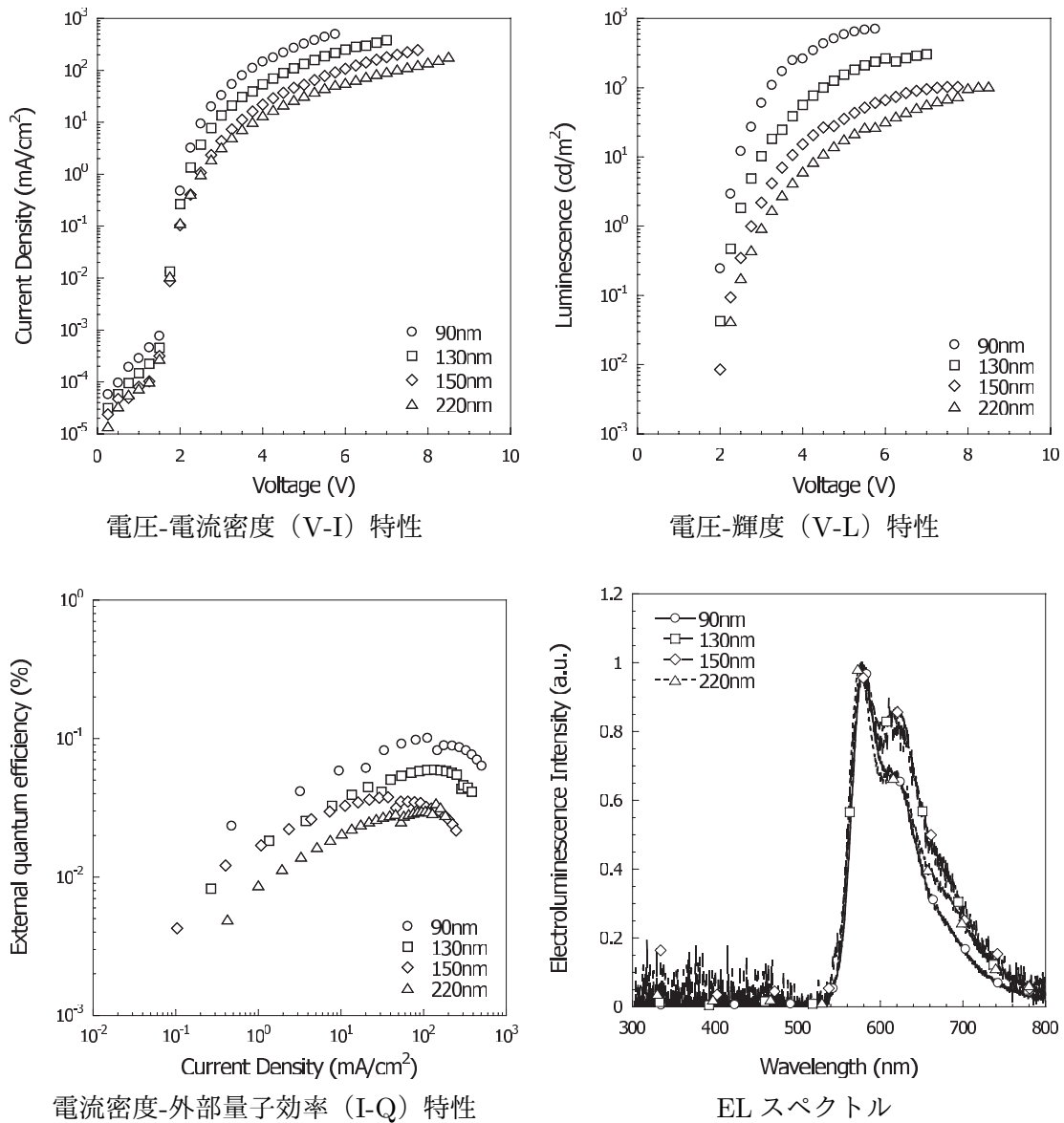
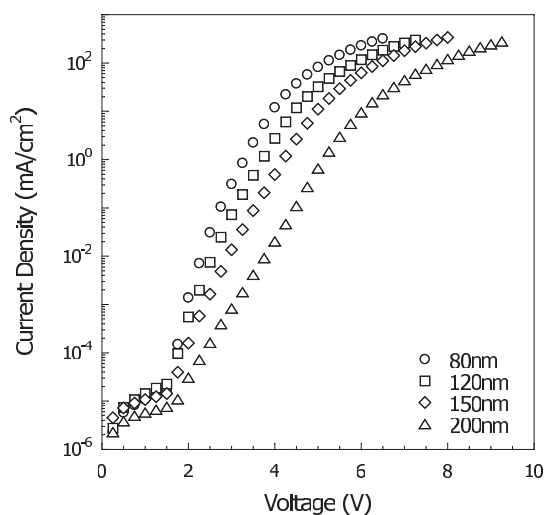
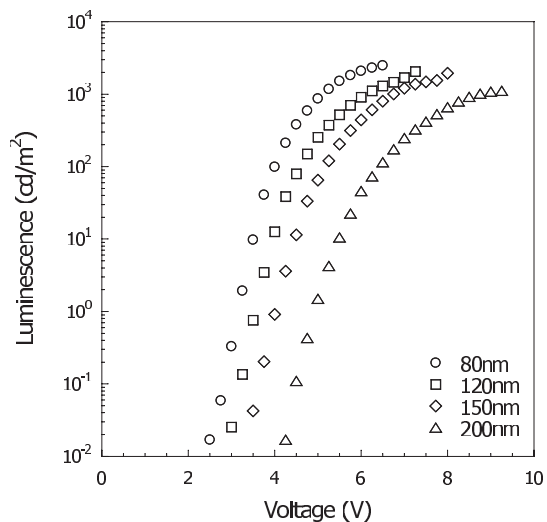


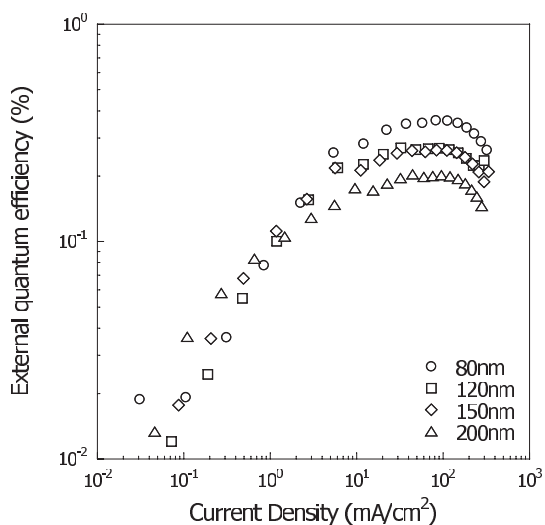
図 3.2: ITO/PEDOT:PSS(30nm)/MEH-PPV(Xnm)/LiF(1.0nm)/Al(80nm) の電流密度-電圧-輝度 (I-V-L) 特性と電流密度-外部量子効率 (I-Q) と EL スペクトルの発光層の膜厚依存性 [発光層の膜厚が (○) 90nm、(□) 130nm、(◇) 150nm、(△) 220nm の時の発光特性]



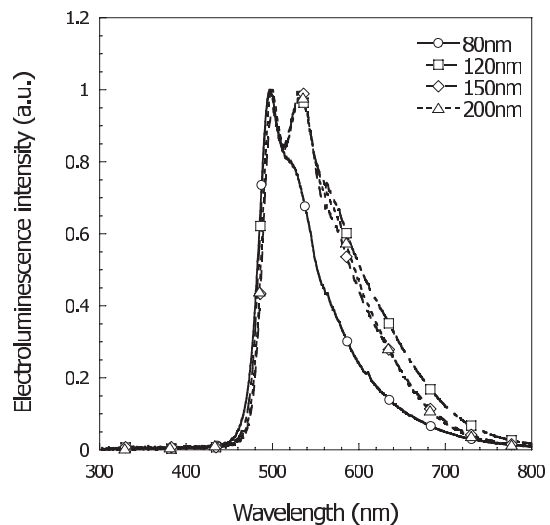
電圧-電流密度 (V-I) 特性



電圧-輝度 (V-L) 特性

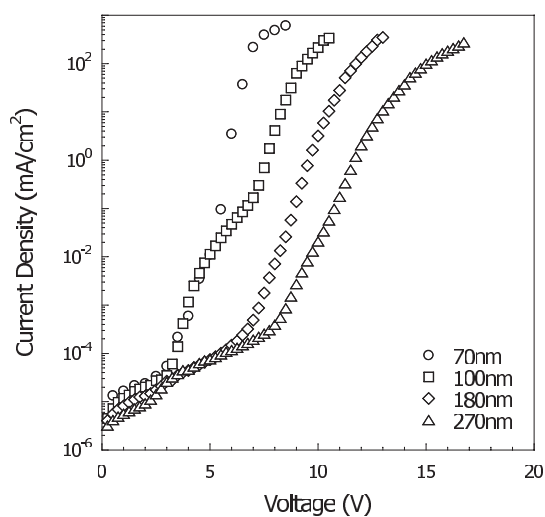


電流密度-外部量子効率 (I-Q) 特性

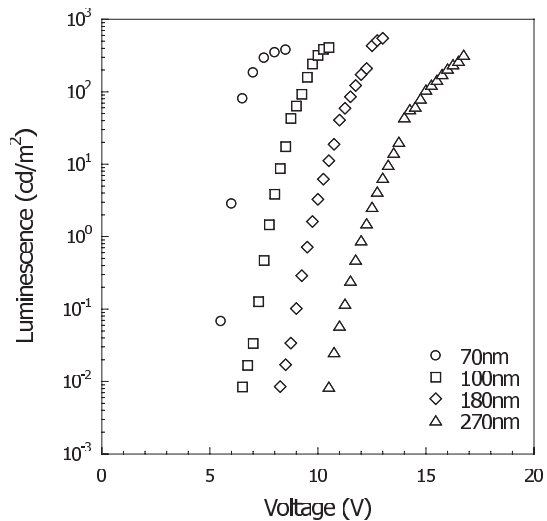


EL スペクトル

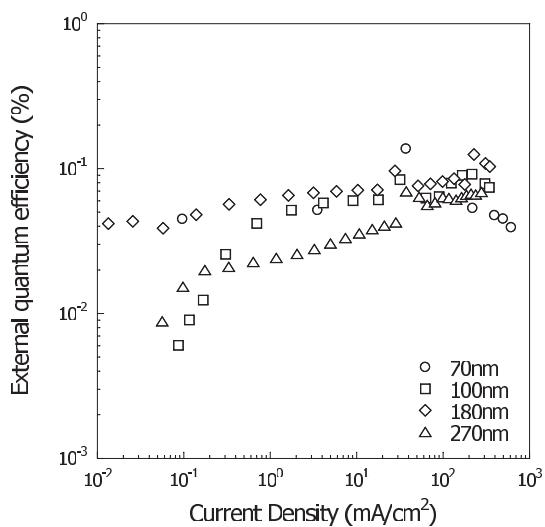
図 3.3: ITO/PEDOT:PSS(30nm)/CN-PDHFV(Xnm)/LiF(1.0nm)/Al(80nm) の電流密度-電圧-輝度 (I-V-L) 特性と電流密度-外部量子効率 (I-Q) と EL スペクトルの発光層の膜厚依存性 [発光層の膜厚が (○) 80nm、(□) 120nm、(◇) 150nm、(△) 200nm の時の発光特性]



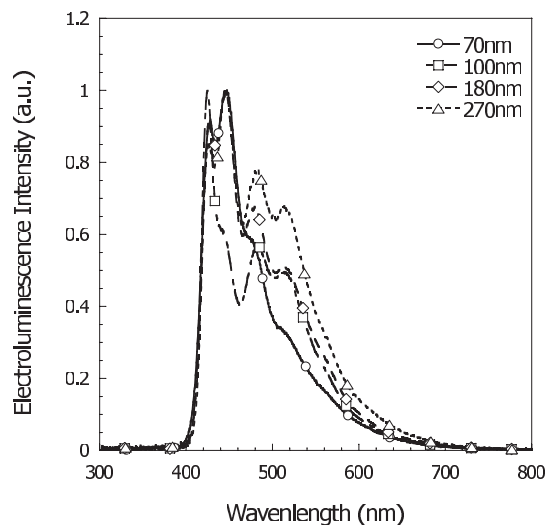
電圧-電流密度 (V-I) 特性



電圧-輝度 (V-L) 特性



電流密度-外部量子効率 (I-Q) 特性



EL スペクトル

図 3.4: ITO/PEDOT:PSS(30nm)/PFO(Xnm)/LiF(1.0nm)/Al(80nm) の電流密度-電圧-輝度 (I-V-L) 特性と電流密度-外部量子効率 (I-Q) と EL スペクトルの発光層の膜厚依存性 [発光層の膜厚が (○) 70nm、(□) 100nm、(◇) 180nm、(△) 270nm の時の発光特性]

3.3 アニールによる素子特性変化

加熱処理による発光特性の変化

湿式プロセスにおいて製膜後の加熱処理は溶媒除去の目的もあるが、高分子材料のガラス転移点 T_g 付近まで数分間加熱することで分子同士が凝集し発光特性や正孔移動度が向上を目的とする加熱処理をアニールと呼ぶ。

ESDUS 法では高分子溶液微粒子の吸着と溶媒除去を促すために基板の温度が 120~140 °C 状態で 30~120 秒ものあいだ熱をかけ続けることになる。これは、ガラス転移点 T_g が 75 °C と低い MEH-PPV においては発光特性に大きな影響があることが予想される。また、CN-PDHFV と PFO に関しても同じことが言える。よって、発光層をスピンコート法により 500~3000rpm で回転し膜厚を変化させて製膜後に大気中で 140 °C、5 分間アニールを行い、発光特性にどのように影響が出るかを調べた。以下に、RGB すべての発光材料について発光層が 130nm の時のアニールしていない素子 (60 °C、60 分間加熱) とアニールした素子 (140 °C、5 分間加熱) の素子構造を図 3.5 に示す。また、発光特性の結果をまとめた表 3.1 を示す。I-V-L は輝度が最大の時のそれぞれ値を、外部量子効率 Q は、最大値を取った。また、図 3.6、図 3.7、図 3.8、図 3.9 に各発光材料の素子における膜厚毎の I-V-L 特性を示す。各発光材料の素子はアニール処理をしていない素子と同様に膜厚が厚くなるほど発光に必要な駆動電圧と電流密度が高くなる傾向が見られた。最も発光効率のよい膜厚は 100nm 前後であり、それ以上になると発光効率が低下することがわかる。

いずれの発光材料でもアニールによって素子特性が向上していることから、今後特に明示がない限り製膜後にアニールを行うこととする。

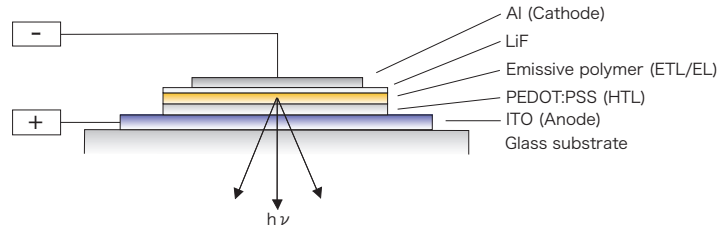


図 3.5: 高分子単層 EL 素子の素子構造

表 3.1: アニールによる高分子単層 EL 素子の発光特性

	V [V]	I [mA/cm ²]	L [cd/m ²]	Q [%]
MEH-PPV(not Annealed)	7.00	382.5	305.2	0.059
MEH-PPV(Annealed)	10	389.7	209.8	0.102
CN-PDHFV(not Annealed)	9.25	299.1	2066	0.27
CN-PDHFV(Annealed)	10.00	385.8	2633	0.30
PFO(not Annealed)	9.75	898.0	1279	0.123
PFO(Annealed)	6.25	562.9	470	0.165

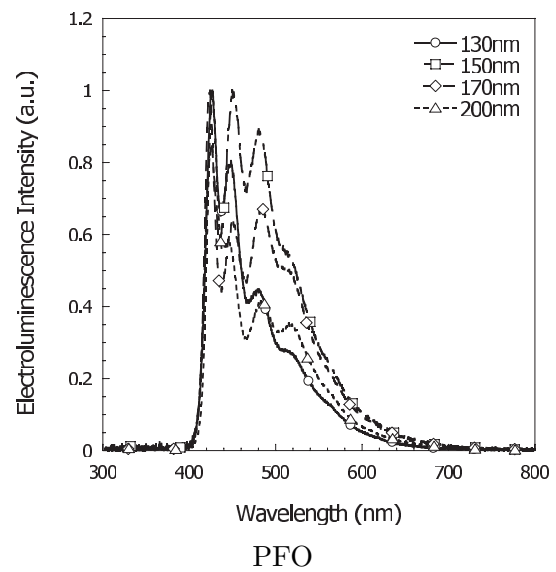
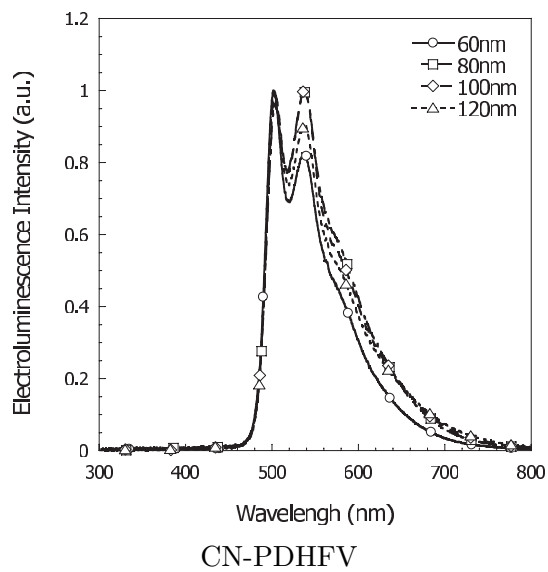
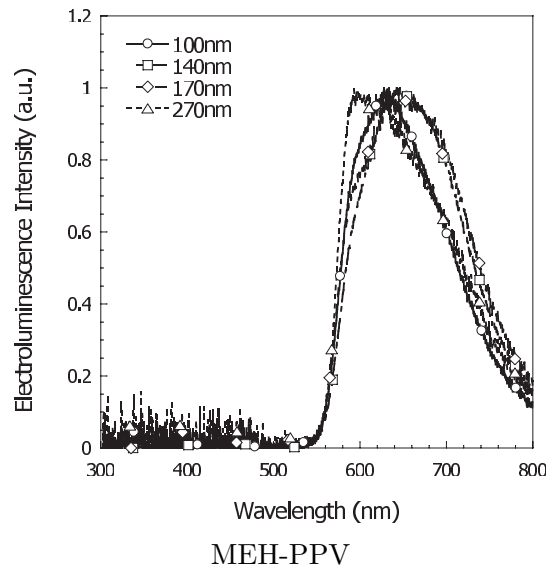


図 3.6: アニールした高分子単層 EL の EL スペクトルの膜厚依存性 (上:MEH-PPV、左:CN-PDHFV、右:PFO)

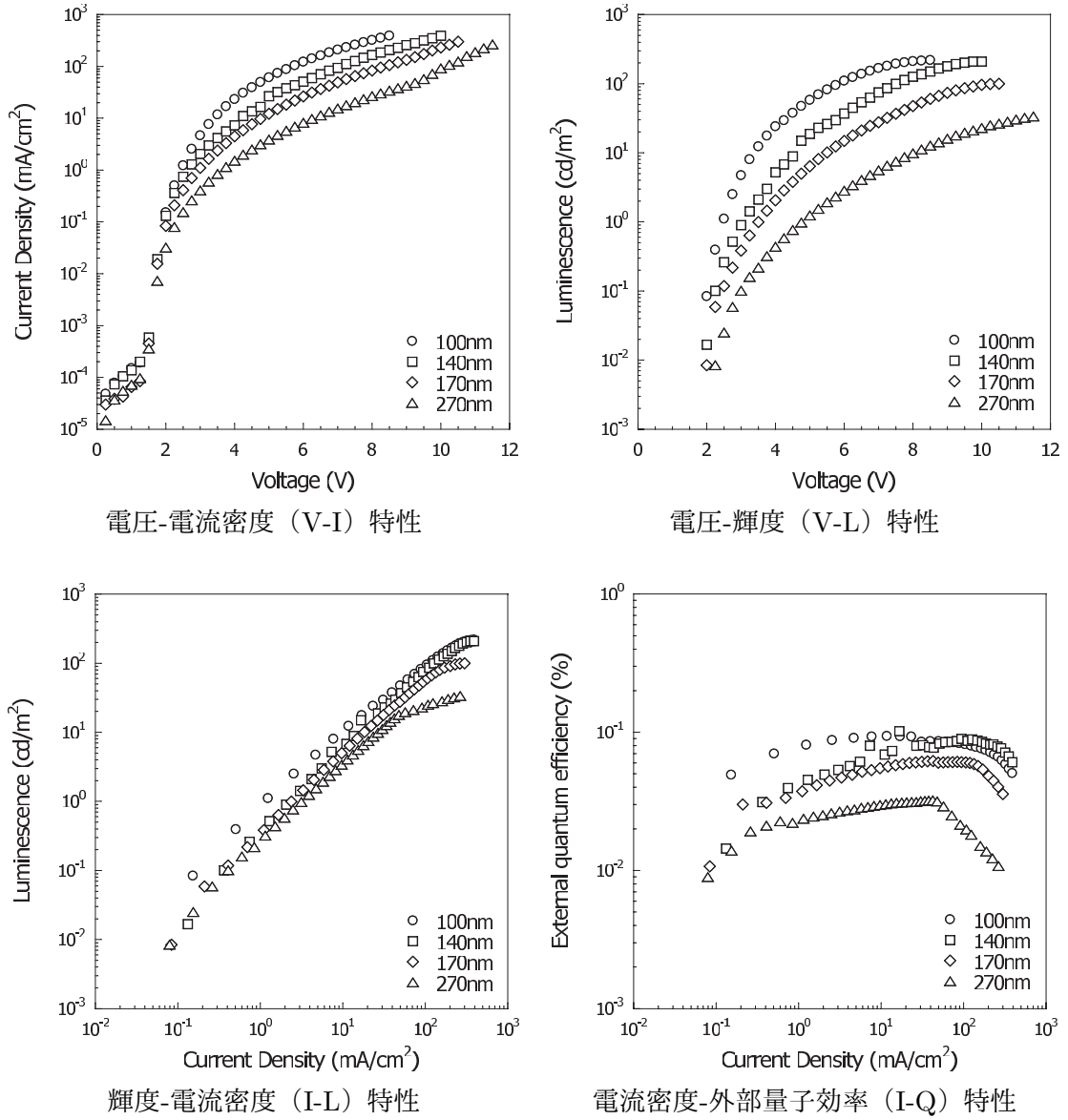


図 3.7: ITO/PEDOT:PSS(30nm)/Annealed MEH-PPV(Xnm)/LiF(1.0)/Al(80nm) の電流密度-電圧-輝度 (I-V-L) 特性と電流密度-外部量子効率 (I-Q) の発光層の膜厚依存性 [発光層の膜厚が ($\circ$) 100nm、($\square$) 140nm、($\diamond$) 170nm、($\triangle$) 270nm の時の発光特性]

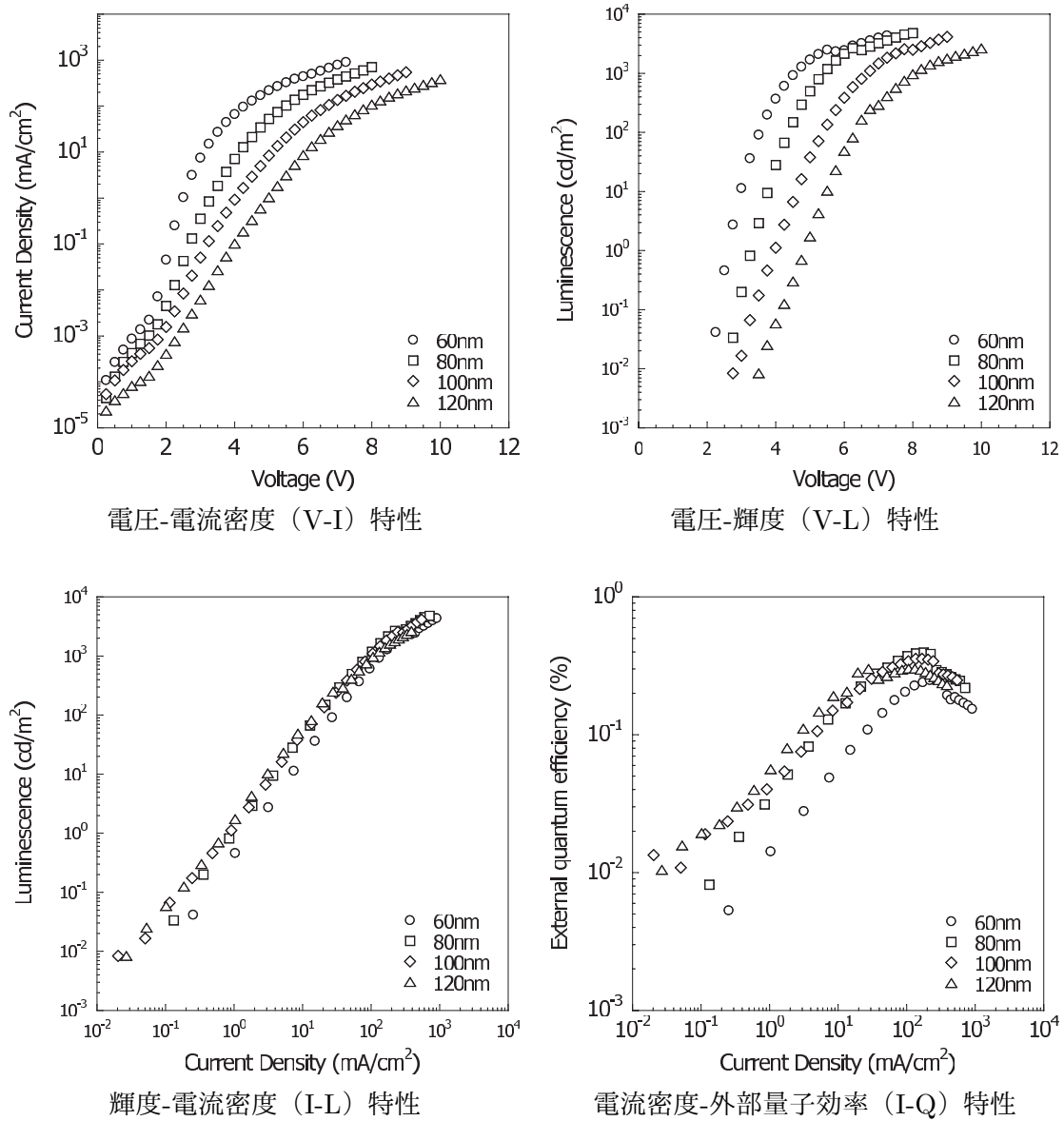


図 3.8: ITO/PEDOT:PSS(30nm)/Annealed CN-PDHFV(Xnm)/LiF(1.0nm)/Al(80nm) の電流密度-電圧-輝度 (I-V-L) 特性と電流密度-外部量子効率 (I-Q) の発光層の膜厚依存性 [発光層の膜厚が (○) 60nm、(□) 80nm、(◇) 100nm、(△) 120nm の時の発光特性]

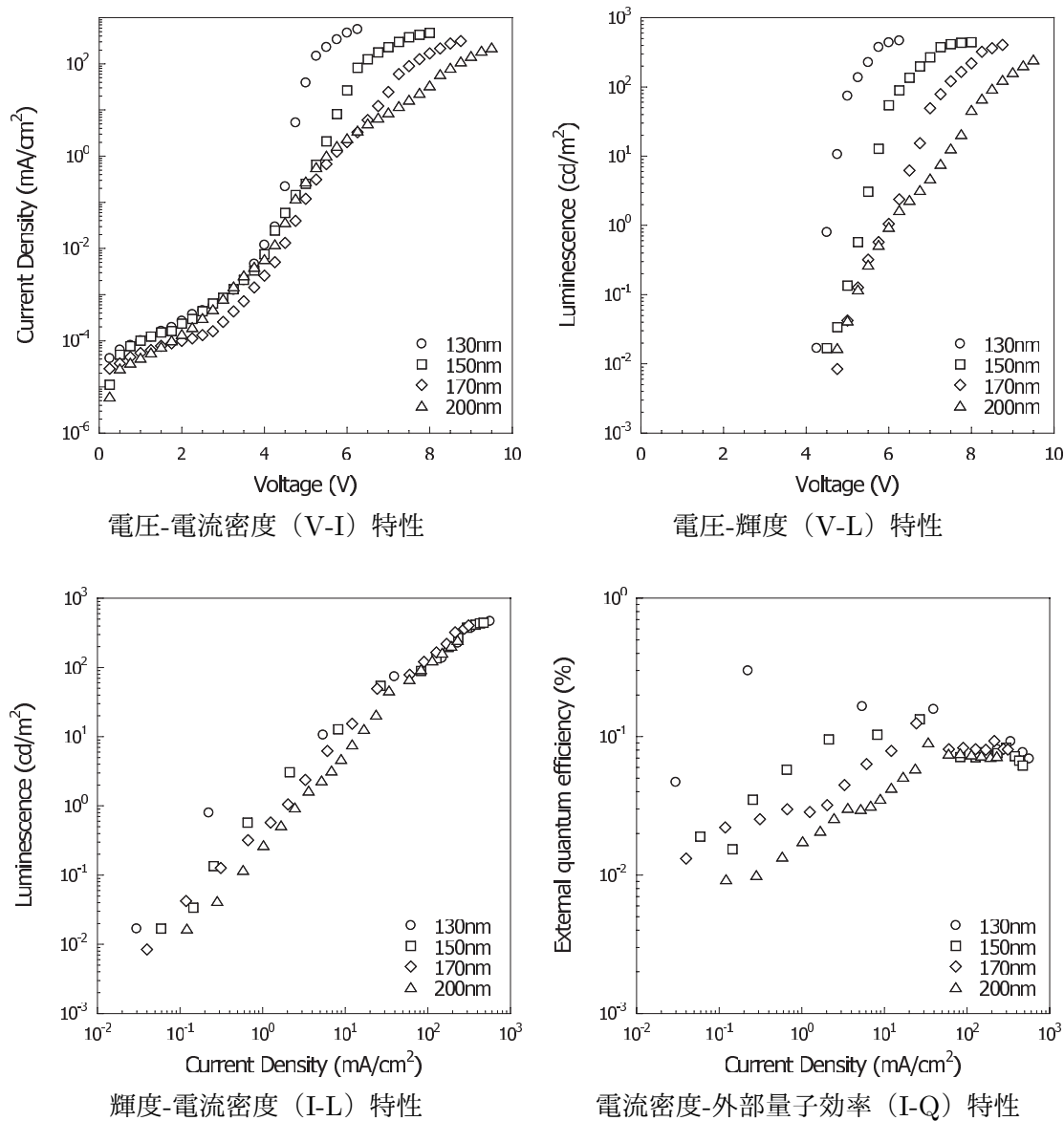


図 3.9: ITO/PEDOT:PSS(30nm)/Annealed PFO(Xnm)/LiF(1.0nm)/Al(80nm) の電流密度-電圧-輝度 (I-V-L) 特性と電流密度-外部量子効率 (I-Q) の発光層膜厚依存性 [(○) 130nm、(□) 150nm、(◇) 170nm、(△) 200nm の時の発光特性]

3.4 アルカリ金属バッファー層に炭酸セシウムを用いた素子特性

炭酸セシウム（以下、 CsCO_3 ）を発光層と金属陰電極のあいだにアルカリ金属バッファー層として利用すると発光特性が大幅に向上するという報告^[55]を受け、発光特性向上を目的として実験を行った。溶媒には、2-ethoxyethanol を用いて濃度が0.1~0.5wt% の濃度の溶液を発光層の上にスピコート（回転数2000rpm、30 秒）することで製膜した。その後、溶媒除去のため真空中で60℃、60分間加熱処理を行っている。なお、アルカリ金属バッファー層の影響を調べるために、真空蒸着法によるLiF（Lithium fluoride）、2-ethoxyehanol 溶媒のスピコートによるLiF、2-ethoxyehanol 溶媒のスピコートによる CsCO_3 、アルカリ金属バッファー層のないもの有機EL素子を作製し評価した。図3.10に作成した素子構造を示す。

以下に、発光特性の結果をまとめた表3.2を示す。I-V-Lは輝度が最大の時のそれぞれ値を、外部量子効率Qは、最大値を取った。また、図3.4、3.12、3.13に各アルカリ金属バッファー材料の素子における発光スペクトルとI-V-L特性を示す。

今回の検討ではアルカリ金属バッファー層がない素子と比較し、LiF および CsCO_3 を挿入することで発光閾値電圧の低下し発光効率が向上している。しかし、先行例にあるように CsCO_3 を用いて大幅な特性向上を確認できなかった。LiF 蒸着が再現よくかつ最も高い発光特性を実現しているため、今後の素子作製ではLiF 蒸着を用いる。

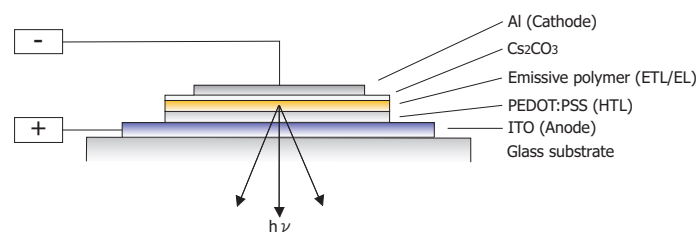


図 3.10: ITO/PEDOT:PSS(30nm)/CN-PDHFV or PFO(80nm)/X/Al の素子構造

表 3.2: ITO/PEDOT:PSS(30nm)/CN-PDHFV or PFO(80nm)/X/Al の発光特性

		V [V]	I [mA/cm ²]	L [cd/m ²]	Q [%]	EL [nm]
CN-PDHFV	LiF : V.D.	7.5	486.0	3591.0	0.45	499.8, 532.7
	LiF : Spincoat	6.75	89.6	340	0.30	500.2, 535.7
	CsCO_3	6.75	377.2	635	0.09	498.8, 535.2
	Non	8.5	47.0	80.44	0.08	539.1
PFO	LiF : V.D.	8.5	596.5	163	0.12	447.4
	LiF : Spincoat	7.0	375.5	429.4	0.06	480.4
	CsCO_3	7.75	291.0	92.7	0.03	480.4
	Non	8.0	124.8	51.6	0.03	479.9

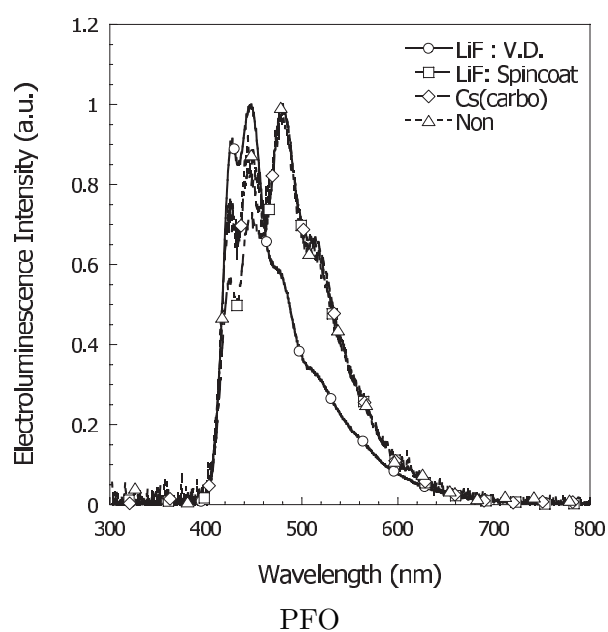
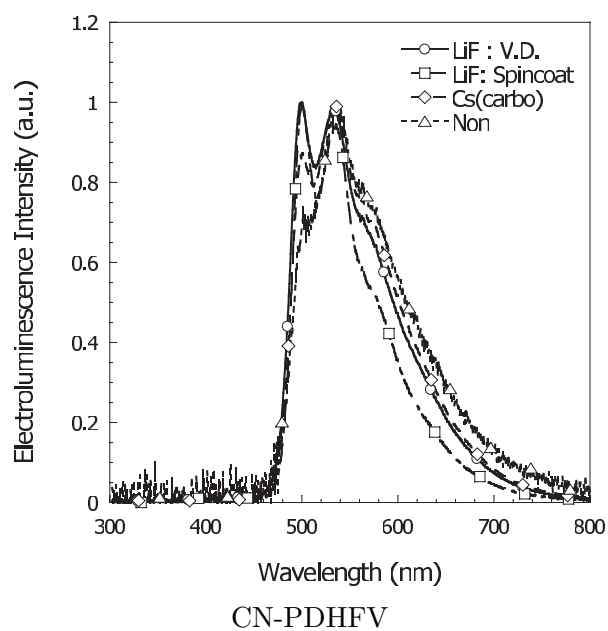


図 3.11: ITO/PEDOT:PSS(30nm)/Emissive polymer(Variable thickness)/X/Al(80nm)のEL スペクトル (左:CN-PDHFV、右:PFO) [アルカリ金属バッファ層が (○) 真空蒸着法による LiF、(□) スピンコート法による LiF、(◇) スピンコート法による Cs(carbo)、(△) バッファ層なし]

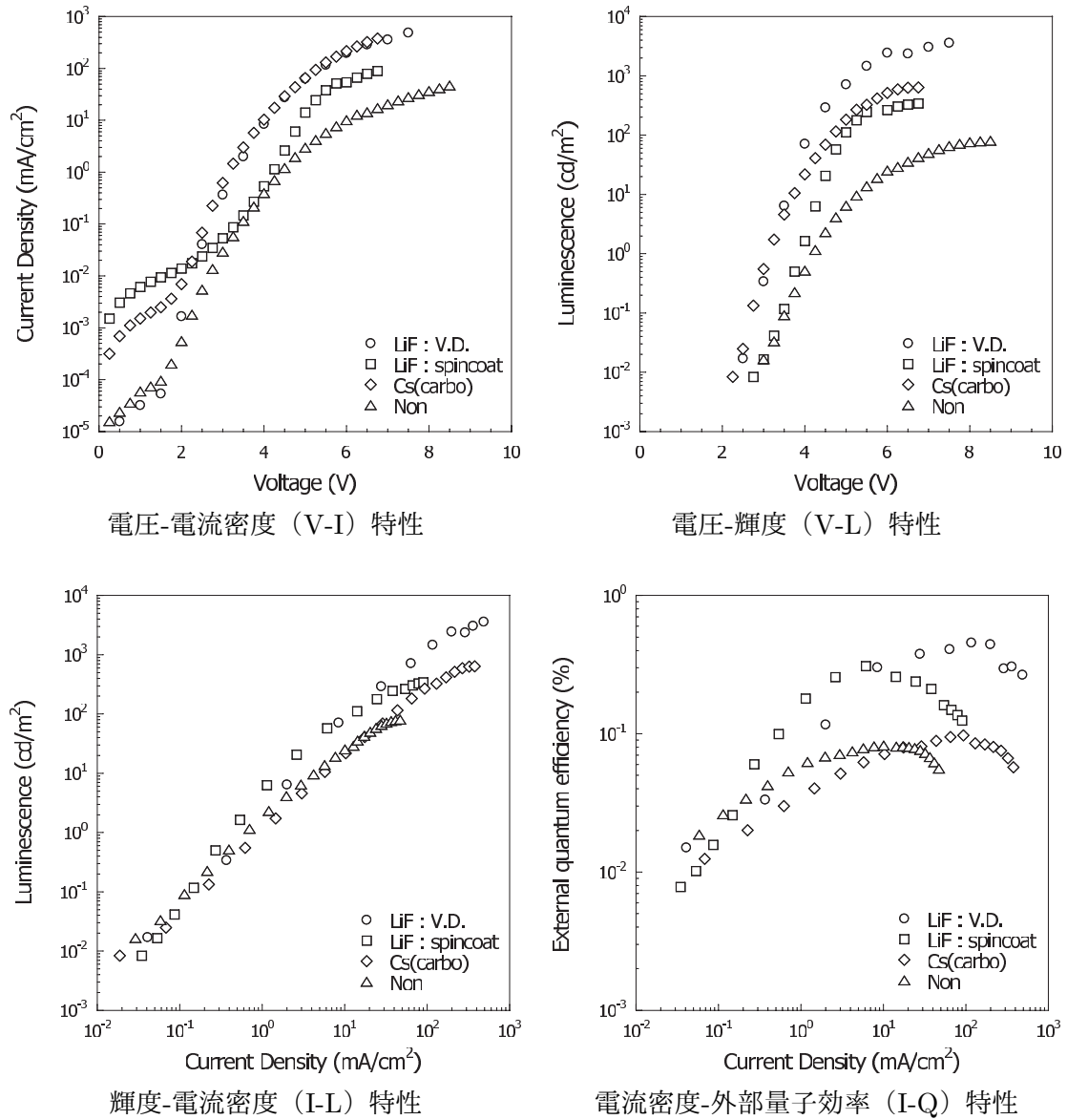


図 3.12: ITO/PEDOT:PSS(30nm)/CN-PDHFV(80nm)/X/Al(80nm) の電流密度-電圧-輝度 (I-V-L) 特性と電流密度-外部量子効率 (I-Q) と EL スペクトルのアルカリ金属バッファ層による影響 [アルカリ金属バッファ層が (○) 真空蒸着法による LiF、(□) スピンコート法による LiF、(◇) スピンコート法による Cs(carbo)、(△) アルカリ金属バッファ層なし]

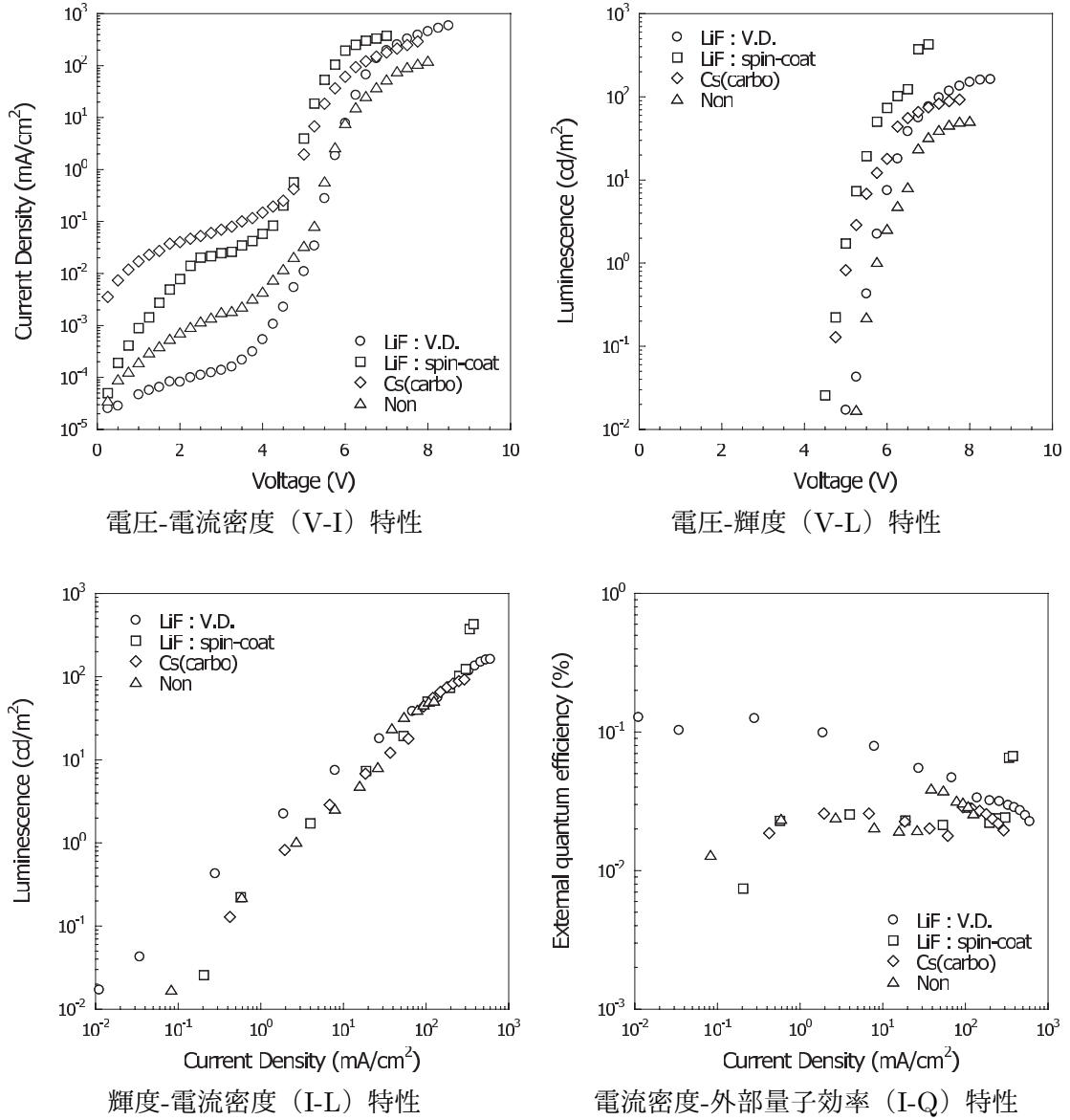


図 3.13: ITO/PEDOT:PSS(30nm)/PFO(90nm)/X/Al(80nm) の電流密度-電圧-輝度 (I-V-L) 特性と電流密度-外部量子効率 (I-Q) アルカリ金属バッファ層による影響 [アルカリ金属バッファ層が (○) 真空蒸着法による LiF、(□) スピンコート法による LiF、(◇) スピンコート法による Cs(carbo)、(△) アルカリ金属バッファ層なし]

ITO を微細加工した高分子単層 EL の作製

有機 EL ディスプレイを作製する際、図 3.14 に示す手順で ITO 電極を μm オーダーでパターンニングすることが必要がある。よって、ポジ型およびネガ型感光レジストフィルムを用いて ITO の微細加工を行い、発光素子を作製した。感光フィルムは、洗浄した ITO ガラス基板上にスピスコート（1st:300rpm,3s、2nd:2000rpm,20s、3rd:5000rpm,0.5s）で塗布した。レジスト材には東京応化工業株式会社のポジ型レジスト液（OFPR-800）とネガ型レジスト液（N-HC600）のそれぞれを用いて、厚さ $1\mu\text{m}$ の薄膜を形成後、 80°C で 20 分間プリベークを行い、シャドウマスクを上から被せ紫外線照射を 30 秒間行ったあとポジ型レジスト現像液（N-A5）に 60 秒浸けて現像を行った（図 3.15）。現像後、 120°C で 5 分間ポストベークを行う。その後、王水中で 6 分間浸し ITO エッチングを行った。なお、ネガ型は王水中では 2 分程度で溶解してしまいエッチングができなかったためポジ型で逆パターンを作り ITO 微細加工を行った（図 3.16）。

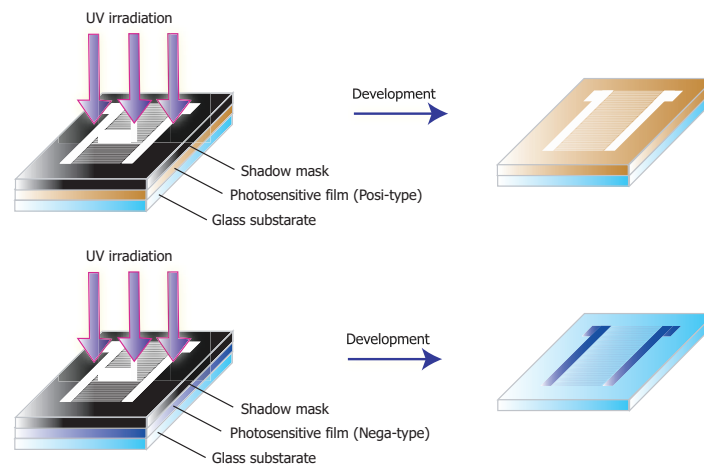


図 3.14: レジストフィルムのパターンニング方法

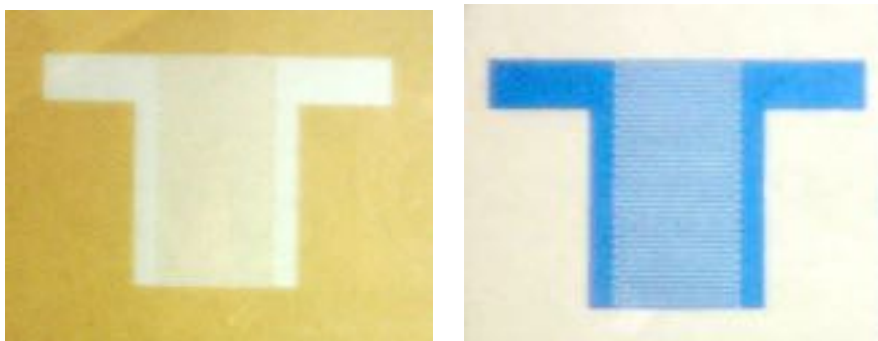


図 3.15: パターンニングしたレジストフィルム（左:ポジ型、右:ネガ型）

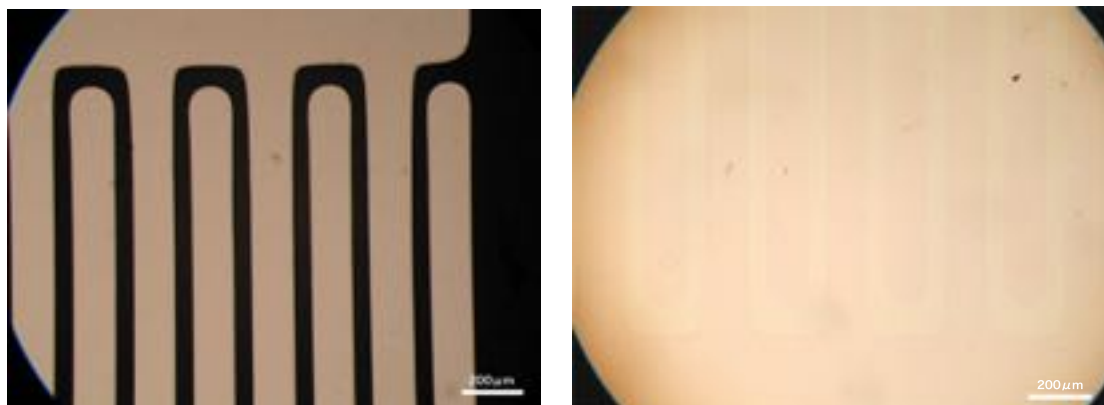


図 3.16: パターニングに使用した楕円形シャドウマスクと ITO をパターニングしたガラス基板

パターニングを施した ITO 電極上に、PEDOT:PSS をスピコート（1500rpm,30sec）し、水分除去のために 120℃、5 分間加熱処理をする。その後、ゆっくり炉冷する。CN-PDHFV 高分子溶液を基板上に塗布し、スピコート（2000rpm,30sec）する。製膜後、溶媒除去のために減圧下で 60℃、60 分間加熱処理をする。その後、真空蒸着器に基板を設置し、 $2.0\sim4.0\times10^{-6}$ Torr の減圧下で LiF を 1.0nm、Al を 80nm 蒸着する。蒸着速度は、 $0.1\text{\AA}/\text{s}$ である。

図 3.17 は作製した OLED の発光写真である。このように、ITO のパターニングにより任意の発光が可能である。



図 3.17: ITO を微細加工した高分子 EL 素子

4 ESDUS 法による高分子薄膜の作製と評価

4.1 はじめに

今までの湿式製膜プロセスでは有機溶媒に対して高い溶解性が必要であったため難溶性材料が使えないという問題点があった。そこで、われわれの研究室では数 ppm という極微小濃度の溶液から有機薄膜を製膜する ESDUS 法の研究開発を行ってきた。この ESDUS 法は多くの有機材料に対して汎用性があるほか、そのプロセスの特徴からいままで難しかった高分子薄膜の積層やシャドウマスクを用いた有機層の塗り分けなどが可能である。

現在までに、ESDUS 法により難溶性高分子材料の製膜および有機デバイスが作製されてきたが膜の表面粗さが数 nm と粗いことや基板温度が高いことに起因する高分子層の変質による高分子単層有機 EL の I-V-L 特性が異状、薄膜作製における再現性が低い、薄膜作製条件が最適化されていないなどの問題点が残されていた [56]。そこで、高分子のみならず多くの有機材料に汎用性のある薄膜条件の模索、薄膜の表面粗さの低減、基板温度を抑えることなどを目的とし薄膜条件の模索を行った。

4.2 ESDUS 装置の構成

図 4.1 に ESDUS 装置の概略図を示す。チャンバーには大型 (胴体直径：60cm、高さ：120cm) と小型 (胴体直径：40cm、高さ：80cm) がある。ノズルには条件に合わせて口径 8mm、5mm、4mm、3mm のものを用いている。基盤とノズルとの距離は 20mm である。

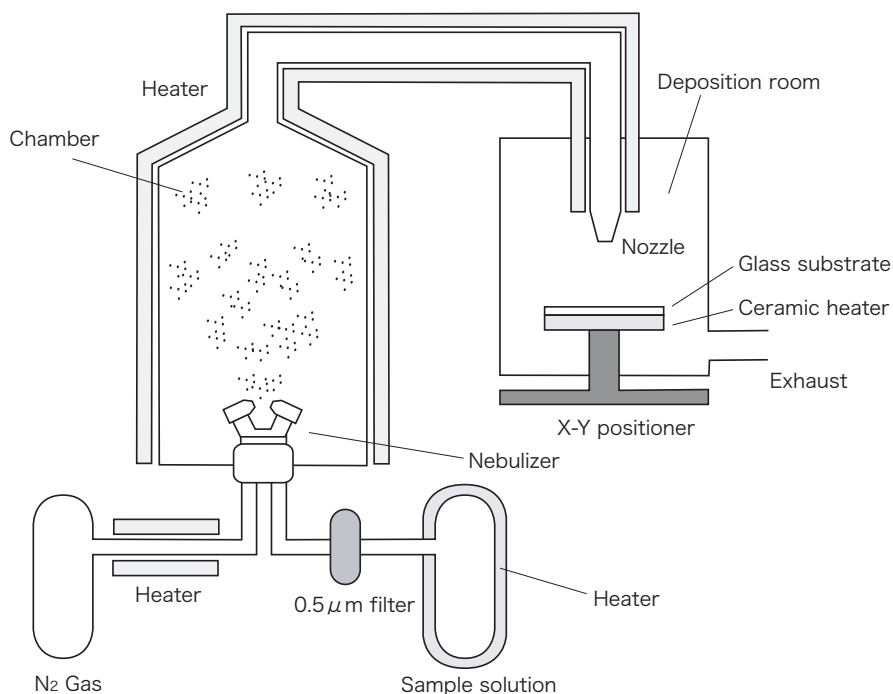


図 4.1: ESDUS 装置の概略図

4.3 製膜過程と薄膜の評価法

有機材料を溶かし込んだ濃度 4ppm の THF 溶液を、溶液ポンプ（NP-KX-700：日本精密化学）で 120ml/min で送り出し、途中に有機材料の溶け残りやホコリなどのゴミと一緒に送り出されないように 0.5 μ m フィルター（CRF-2：ジーエルサイエンス）に透過させ噴霧器（AKI37：霧のいけうち）に供給する。同時に、N₂ ポンプより 120 - 160l/min で N₂ ガスを噴霧器に送り出し、溶液とガスを直接衝突させることによって粒径 10 μ m 以下のエアロゾルを形成し、N₂ ガ스에運ばれながら温度制御されたチャンバー内で溶媒を徐々に蒸発させながら濃縮し、セラミックヒーター（MS-1、坂口電熱）で加熱された基板の上に吹き付けられ堆積することで薄膜を形成する（図 4.2）。

ESDUS 法により作製した薄膜の評価基準は、膜厚・膜質・表面粗さである。薄膜の膜厚はスタイラスコンタクトで測定した。膜質の判断基準には、吸収スペクトルと蛍光スペクトルとし、測定には UV-Vis-NIR 分光装置（UV-3150：島津製作所）と蛍光分光装置（Xe900,M300,S300：Edinburgh Instruments）を用いた。膜質および表面粗さは光学顕微鏡による写真撮影と原子間力顕微鏡（Nanopics 100：SII）によりタッピングモードで得られる平均面粗さ（ R_{ave} ）、最大高低差（P-V）、自乗平均面粗さ（ R_{RMS} ）を判断基準とした。

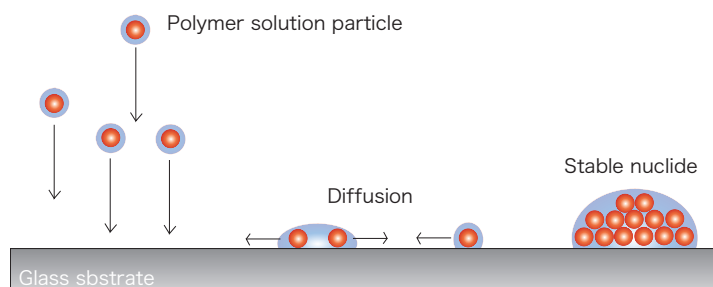


図 4.2: ESDUS 法による薄膜成長様式

4.4 薄膜作製条件の模索と評価

大型チャンバーによる薄膜作製条件の模索と評価

表面粗さの低減を最大の目的とし、薄膜作製条件の模索を行った。高分子（溶質）には MEH-PPV を用い、濃度 4ppm の THF 溶液（安定剤不含）を調製した。ESDUS 装置には大型チャンバー（胴体直径 60cm、高さ 120cm）と口径 8mm のノズルを用い、基盤とノズルとの距離は 20mm とし、薄膜作成時の初期条件として N₂ ガス流量を 155l/min、溶液流量 120ml/min、チャンバーおよび配管温度 40 °C、基盤温度は 120 °C、製膜時間 4 分間の条件で行い、初期条件で得られたデータを元にそれぞれの数値の最適化を行った。

初期条件である基盤温度 120 °C の場合、基板に付着した高分子薄膜を光学顕微鏡で観察すると、基板上に溶媒を多く含んだ状態で付着した高分子微粒子が降り積もり、薄膜形成している様子が確認できた。このことから基板上に付着した高分子溶液微粒子の速やかな THF 除去のため、基板の温度依存性について検討した。基盤温度を (a)40 °C、(b)80 °C、(c)120 °C、(d)160 °C、(e)200 °C でそれぞれ薄膜作成を行った。すると、40 °C の時は基盤に到達したポリマー微粒子に含まれる THF が十分に揮発されないためガスの勢いで吹き飛ばされてしまい薄膜を形成できなかった。80 °C 以上になると THF の沸点以上となり薄膜が形成された。温度の違いによる膜厚の違いは確認できたが膜質に温度の依存性は見られなかった。このことから、基板に高分子溶液微粒子が到達する前に、もうすでに THF が揮発してしまっていることが考えられる。よって、高分子溶液微粒子にさらに THF の含みを持たせるために、ガス温度とチャンバー温度を 30 °C に下げて基盤温度を (f)40 °C、(g)80 °C、(h)120 °C、(i)160 °C で再度実験を行った。表 4.1 に実験で得られたデータを示す。また、各条件における薄膜の AFM による表面観察図を図 4.4 に示す。平均面粗さ (R_{ave})、最大高低差 (P-V)、自乗平均面粗さ (R_{RMS}) はそれぞれ $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ スケールにおける数値である。T は基盤温度、h は膜厚、製膜時間は 4 分である。なお参照 *ref* として溶媒に Toluene を用いて調製した濃度 1wt% の溶液をスピンコート法により作製した薄膜も評価した。

表 4.1: ESDUS 法（大型チャンバー）により作製した薄膜の評価

	T [°C]	h [nm]	R_{ave} [nm]	P-V [nm]	R_{RMS} [nm]
(a)	40	10	2.16	117.4	3.65
(b)	80	99.9	6.67	221.7	10.42
(c)	120	60	5.42	249.7	10.17
(d)	160	298.5	4.23	130.1	6.28
(e)	200	113.9	4.85	145.9	6.93
(f)	40	-	-	-	-
(g)	80	115.9	6.13	163.1	8.47
(h)	120	203.9	6.02	121.3	7.99
(i)	160	123.0	70.71	501.4	86.51
<i>ref</i>	-	70	0.61	66.7	1.38

図 4.4 に示す原子間力顕微鏡による膜表面粗さの測定より、基板温度の違いにより膜の形態が異なっている様子が観察できた。80 °C、120 °C では比較的平面な薄膜が得られたのに対し、160 °C では凝集が見られた。光学顕微鏡での観察でも基板温度が 120 °C の時に最も面荒さが低かった。大型チャンバーにおける薄膜作製条件により条件 (h) が基板温度、得られた膜厚、表面粗さの低さのバランスが良かったことから、この条件をもとに高分子単層有機 EL 素子 ITO/PEDOT:PSS(30nm)/MEH-PPV(90nm)/LiF(0.5nm)/Al(80nm) の作製を行った。図 4.3 に示す作製した素子の I-V-L 特性から、到来の問題であった初期電圧での漏れ電流はなく同じ膜厚のスピコート法と比較して I-V カーブは良い一致をしていた。しかし、ESDUS 法で作製した素子は輝度が $L=8.89\text{cd/m}^2$ とスピコートで作製した素子と比較し低い結果になった。このことから、膜質改善に向けてさらなる条件模索が必要とされた。次に、基板温度を 120 °C に固定しポリマー微粒子の溶液到達速度による依存性を調べるためにガス流量を変化させた。すると、膜厚のみが変化し膜質に変化は見られなかった。

表面をさらに滑らかにするために、THF に THF と同じ分子量である 1-Butanol を数 % 添加し実験を行ったが、1-Butanol の沸点が高いためにエアロゾル中の溶媒が揮発せずに基板に付着し薄膜を作製することができなかった。また、MEH-PPV のガラス転移温度 T_g が 75 °C と低いことから、基板の温度による影響が考えられたため基板温度を下げるためにエアロゾル中の残存溶媒の量を減少させるためチャンバーと配管の温度を 50 °C にし実験を行ったが基板の温度に関わらず膜の付着が全くなってしまう。

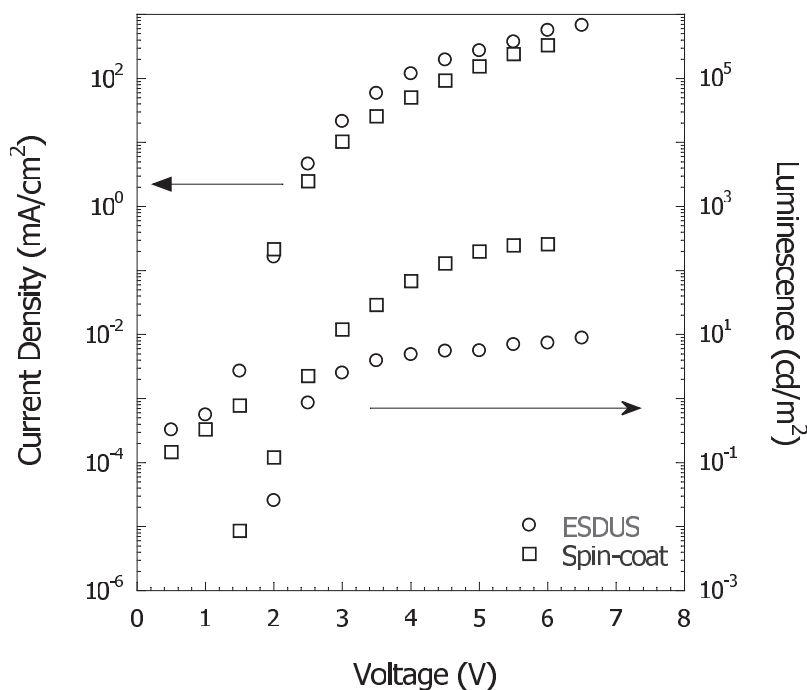
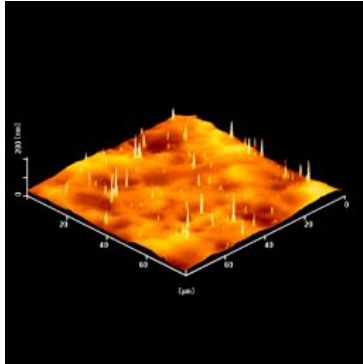
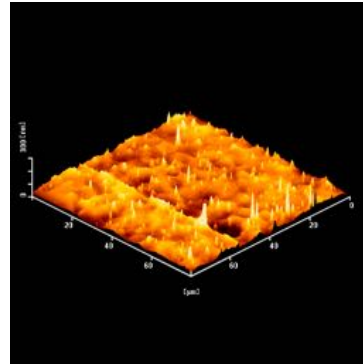


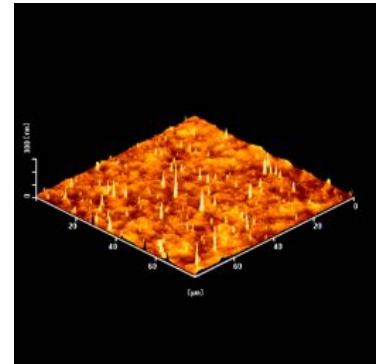
図 4.3: 大型チャンバーで作製した高分子単層素子の I-V-L 特性 [発光層を (○) ESDUS 法、(□) スピコート法で製膜した素子]



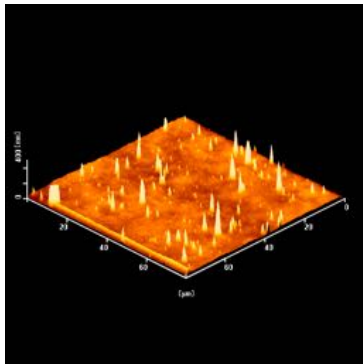
(a)



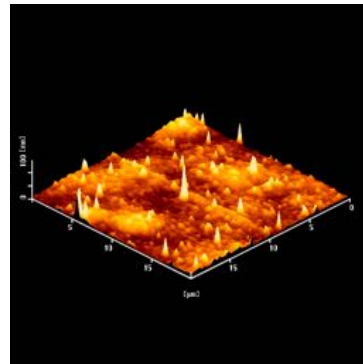
(b)



(c)



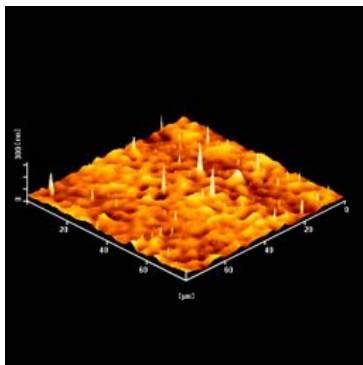
(d)



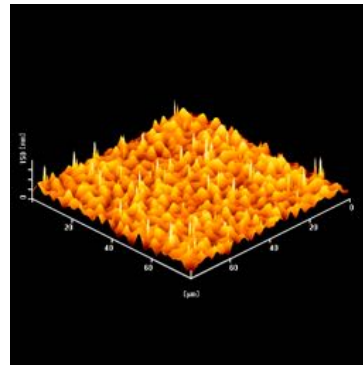
(e)

No image

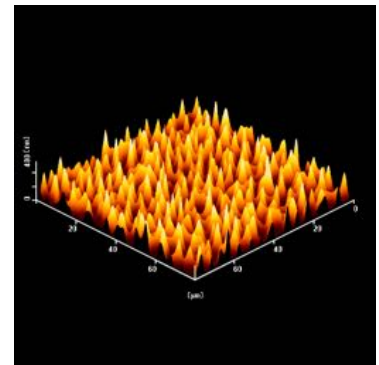
(f)



(g)



(h)



(i)

図 4.4: 原子間力顕微鏡による作製した薄膜の表面観察図 ($80\mu\text{m} \times 80\mu\text{m}$ スケール): チャンバー・配管温度が 40°C の場合は (a) - (e)、 30°C の場合は (f) - (i) である。基盤温度が (a) 40°C 、(b) 80°C 、(c) 120°C 、(d) 160°C 、(e) 200°C 、(f) 40°C 、(g) 80°C 、(h) 120°C 、(i) 160°C である。

小型チャンバーによる薄膜作製条件の模索と評価

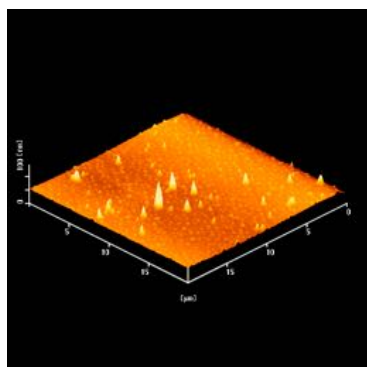
大型チャンバーで達成できなかった熱や過酸化物による材料の変質を最大限に抑えることを目標とし実験方針を転換した。まず、エアロゾル中の残存溶媒を減らすためにチャンバー温度を 50℃とし、さらにチャンバーからノズルに向けて温度勾配を持たせることとした。しかし、チャンバー温度が 50℃の場合、大型チャンバーでは膜の付着が起らないため小型チャンバーを用いて製膜条件の最適化実験を行った。

また、MEH-PPV を安定剤不含の THF に溶かし込み、数週間放置すると MEH-PPV に特有の赤色がなくなり無色透明になってしまう様子を確認した。これは、安定剤が入っていないことにより過酸化物が MEH-PPV の共役系の断絶や高分子鎖の切断をしたと考えられる。よって、溶媒には安定剤含有の THF を用いることとした。実際に、溶媒に安定剤含有 THF を用いることで数ヶ月経っても MEH-PPV に特有の赤色に変色もしくは無色になることがなく、MEH-PPV が変性することなく安定して溶解していることがわかった。

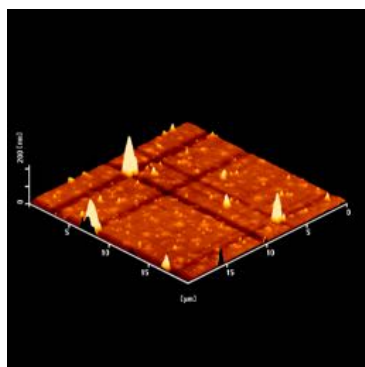
この方針を元に薄膜条件の最適化を行った。高分子には MEH-PPV を用い、濃度 4ppm の THF 溶液（安定剤含有）を調製した。ESDUS 装置には小型チャンバー（胴体直径：40cm、高さ：80cm）と口径 8mm のノズルを用い、基盤とノズルとの距離は 20mm とし、薄膜作成時の初期条件として N₂ ガス流量を 120l/min、溶液流量 120ml/min、チャンバー、配管および窒素ガスの温度を 50℃、40℃ および 50℃、基盤温度は 120℃、製膜時間 2 分間を初期条件としデータを元に基板温度をそれぞれ (a) - (f) の条件で製膜し、膜厚と膜質の評価を行った。表 4.2 に各条件における製膜した MEH-PPV 薄膜の平均面粗さ (R_{ave})、最大高低差 (P-V)、自乗平均面粗さ (R_{RMS}) を示す。また、各条件における AFM の表面観察図を図 4.5、光学顕微鏡による観察図を図 4.6 示す。

表 4.2: 小型チャンバーにより作製した MEH-PPV 薄膜の評価

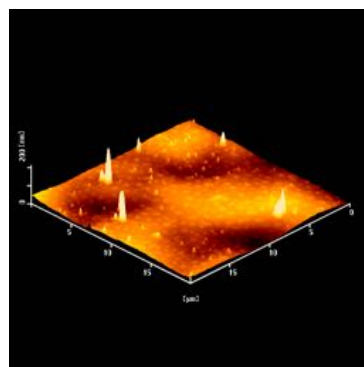
	T [°C]	h [nm]	R_{ave} [nm]	P-V [nm]	R_{RMS} [nm]
(a)	80	34.9	2.82	142.0	5.1
(b)	100	95.2	3.19	220.9	9.54
(c)	120	102.8	7.42	213.2	10.35
(d)	140	92.1	9.12	239.1	12.57
(e)	160	95.7	11.53	168.1	14.9
(f)	180	130.1	11.5	256.6	17.0



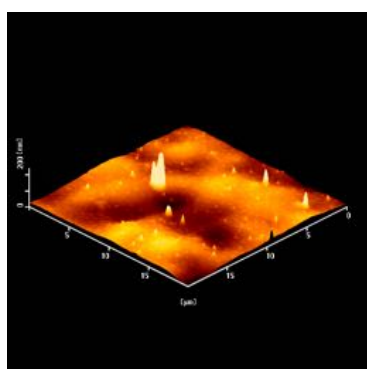
(a)



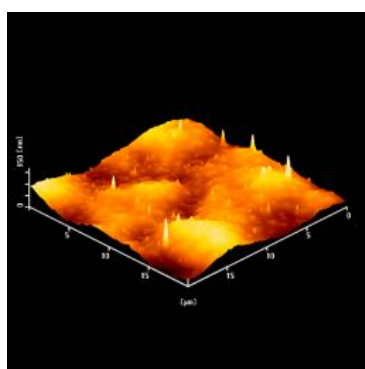
(b)



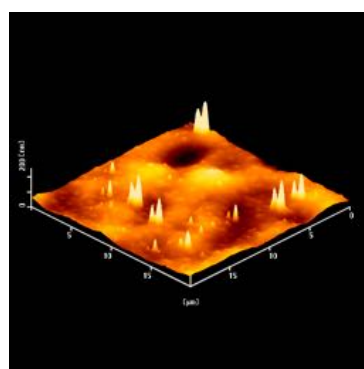
(c)



(d)

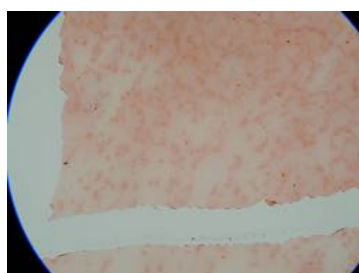


(e)



(f)

図 4.5: 原子間力顕微鏡による MEH-PPV 薄膜の表面観察図 ($20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ スケール) : 基盤温度が (a) $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、(b) $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、(c) $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、(d) $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、(e) $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、(f) $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ である。



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

図 4.6: 光学顕微鏡による作製した MEH-PPV 薄膜の表面観察図 : 基盤温度が (a) $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、(b) $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、(c) $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、(d) $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、(e) $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、(f) $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ である。

図 4.5 に示す AFM による表面観察から ESDUS 法で作製した MEH-PPV 薄膜の表面粗さは温度が高くなると表面が粗くなる傾向が見られた。基板温度 120 °C の時、スピコート法と比較し数 nm 大きいものの、最も小さい高低差 P-V が得られたため最適条件とした。同じ手法で CN-PDHFV についても条件の模索を行い、基板温度が 140 °C の時を最適条件とした。

PFO については有機溶媒に対して難容性を示すため溶液を加熱して溶かすことで問題を解決を図った。溶液温度が 60 °C と温かい条件で製膜を行うと表面粗さが 1nm 前後と非常に平坦で均一な膜が得られた。なお、基板温度が 80 °C、100 °C の時は基板到達時に十分に溶媒が揮発しておらず、N₂ ガスで吹き飛ばされてしまったため膜が形成されなかった(表 4.3)。また、各条件における AFM の表面観察図を図 4.7、光学顕微鏡による観察図を図 4.8 示す。PFO は基板温度 120 °C の時を最適条件とした。以降の ESDUS 法による製膜では小型チャンバーを用いてそれぞれの材料に最適化されている条件で製膜を行っているものとする。

表 4.3: 小型チャンバーにより作製した PFO 薄膜の評価

	T [°C]	h [nm]	R_{ave} [nm]	P-V [nm]	R_{RMS} [nm]
(a)	80	-	-	-	-
(b)	100	-	-	-	-
(c)	120	89.9	1.50	19.7	1.92
(d)	140	45	1.06	30.0	1.47
(e)	160	126	2.91	24.4	3.54
(f)	180	379	12.55	77.5	15.14

次に、製膜プロセスの違いによる薄膜中の分子の凝集状態を調べるためにそれぞれの材料についてガラス基板上にスピコート法および ESDUS 法で作製した薄膜の紫外-可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルを測定した結果を表 4.4 と図 4.9 に示す。参照として THF 溶媒に溶かし込んだものも示す。結果、特に凝集状態が蛍光スペクトルに反映される MEH-PPV においてスピコート膜では π スタックによる長波長シフトが見られたが、ESDUS 膜では THF 溶液中と比較して大きな違いは見られなかった。よって、ESDUS 膜では分子同士が凝集せず分散した状態であることがわかった。

表 4.4: 薄膜の吸収スペクトルと蛍光スペクトル

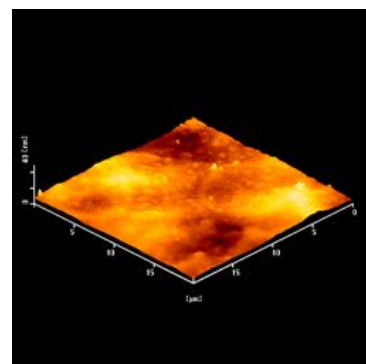
polymer	state	PL_{max} [nm]	UV_{max} [nm]
MEH-PPV	ESDUS	567.0	509.6
	Spincoat	606.5	486.5
	in THF	556.5	501.5
CN-PDHFV	ESDUS	535.0	441.5
	Spincoat	501.0	443.5
	in THF	486.0	442.0
PFO	ESDUS	448.5, 489.5	399.0
	Spincoat	440.0	382.0
	in THF	421.0	393.0

No image

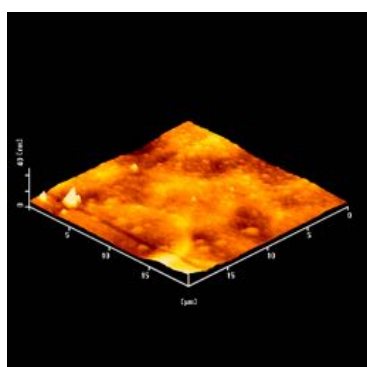
(a)

No image

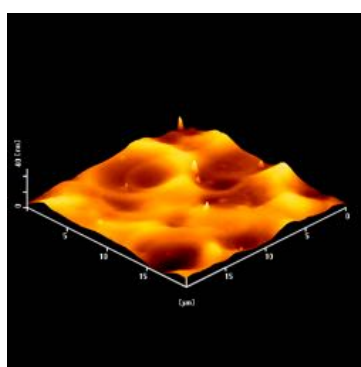
(b)



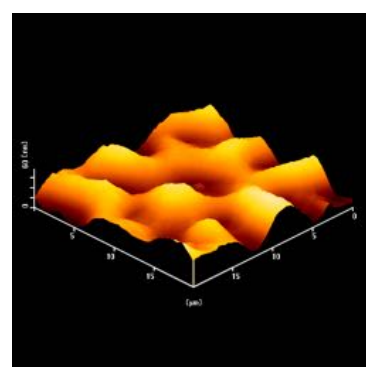
(c)



(d)



(e)



(f)

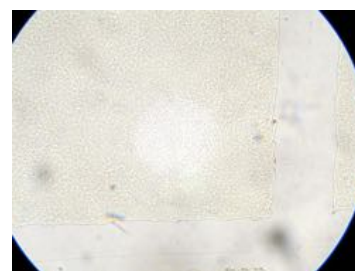
図 4.7: 原子間力顕微鏡による作製した PFO 薄膜の表面観察図 ($20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ スケール): 基盤温度が (a) 80°C 、(b) 100°C 、(c) 120°C 、(d) 140°C 、(e) 160°C 、(f) 180°C である。

No image

(a)

No image

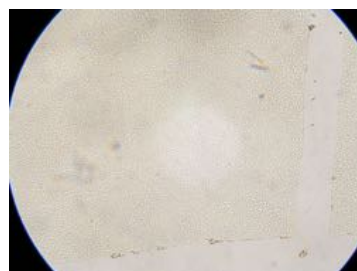
(b)



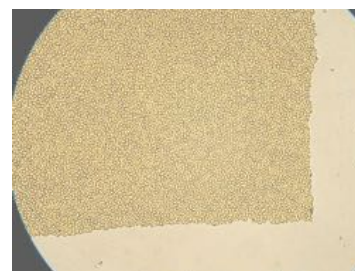
(c)



(d)

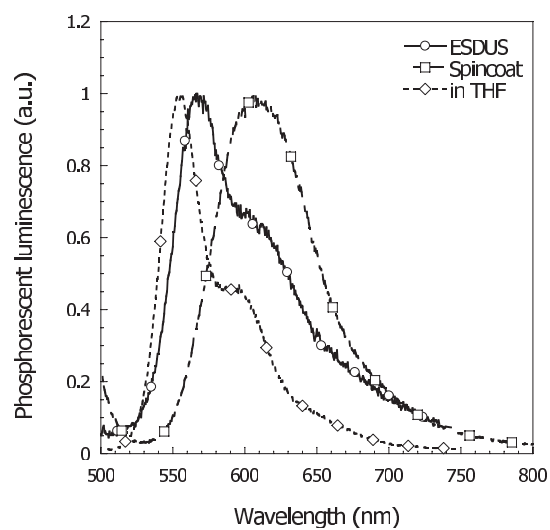
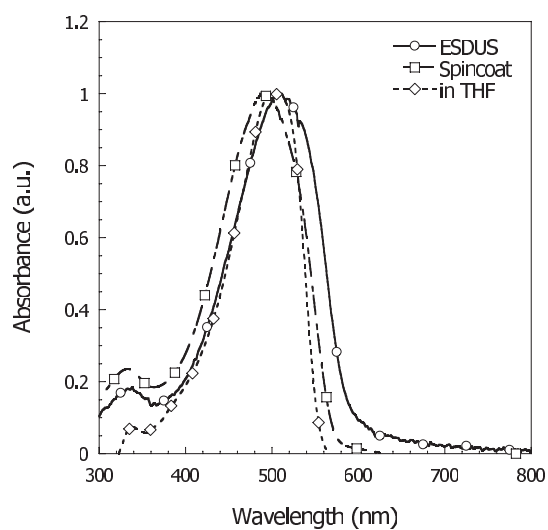


(e)



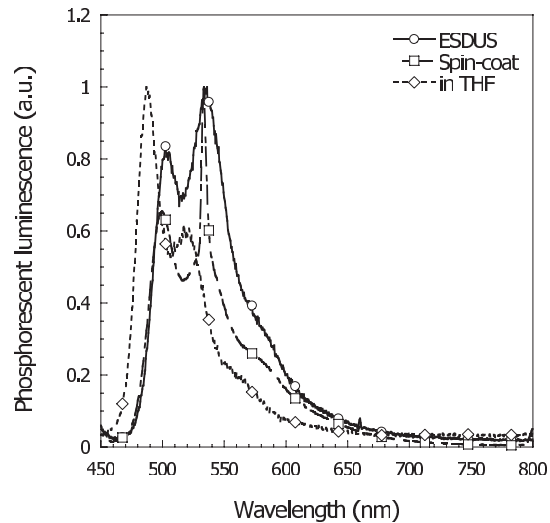
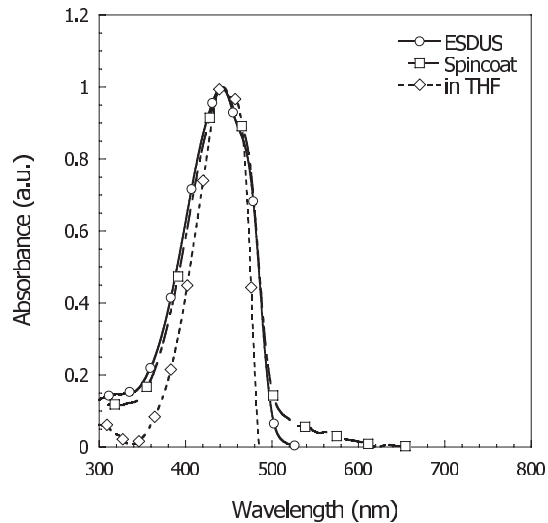
(f)

図 4.8: 光学顕微鏡による作製した PFO 薄膜の表面観察図: 基盤温度が (a) 80°C 、(b) 100°C 、(c) 120°C 、(d) 140°C 、(e) 160°C 、(f) 180°C である。



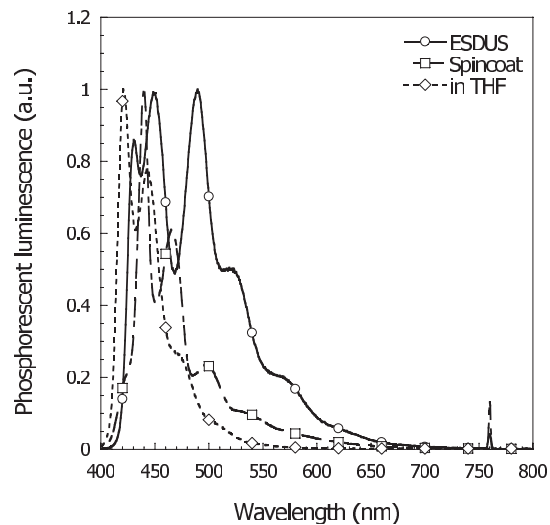
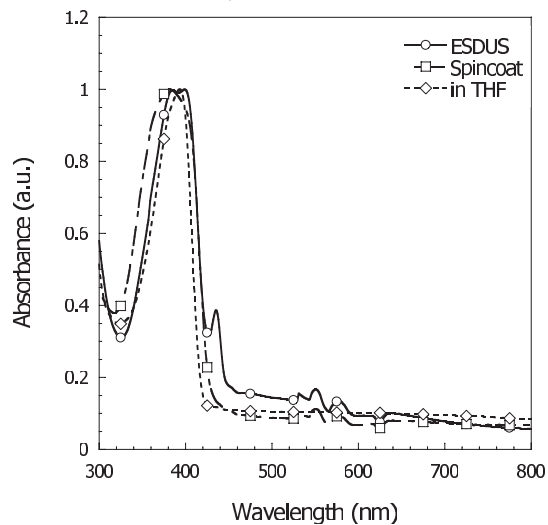
MEH-PPV の紫外-可視吸収スペクトル

MEH-PPV の蛍光スペクトル



CN-PDHFV の紫外-可視吸収スペクトル

CN-PDHFV の蛍光スペクトル



PFO の紫外-可視吸収スペクトル

PFO の蛍光スペクトル

図 4.9: MEH-PPV、CN-PDHFV、PFO の紫外-可視吸収スペクトルと蛍光スペクトル

4.5 シャドウマスクを用いた有機層の塗り分け

ESDUS 法では基板の上にシャドウマスクを被せ、製膜を行うことで任意のパターニングが可能である^[57]。図 4.10 と図 4.11 に示すようにシャドウマスクの形状に合わせて、パターニング形状を制御できる。これは、単にフルカラーディスプレイを目指した有機層の塗り分けのみならず有機材料による回路の作製などが可能であることを示している。

初めに、有機層を傷つけないようにするためにレジストフィルムをパターニングしたガラス基板上に R の一色のみを塗り分けを行った。縦 $40\mu\text{m}$ 、横 $100\mu\text{m}$ 、ピッチ $10\mu\text{m}$ のシャドウマスクを用いている。なお、レジストフィルムが ESDUS 法での製膜課程で THF により溶けていないかを検証するため直接基板に吹き付けてみたが、THF による溶解は見られなかった。以下に、光学顕微鏡による拡大写真を図 4.12 に示す。(a) 使用するマスク、(b) ガラス基板上に塗り分けた高分子膜、(c) レジストフィルムをパターニングしたガラス基板、(d) レジストフィルムをパターニングしたガラス基板上に製膜した高分子膜である。また、塗り分けた有機層の断面プロファイルを図 4.14 に示す。

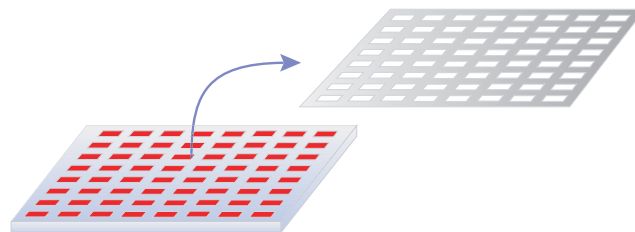


図 4.10: ESDUS 法による塗り分け方法

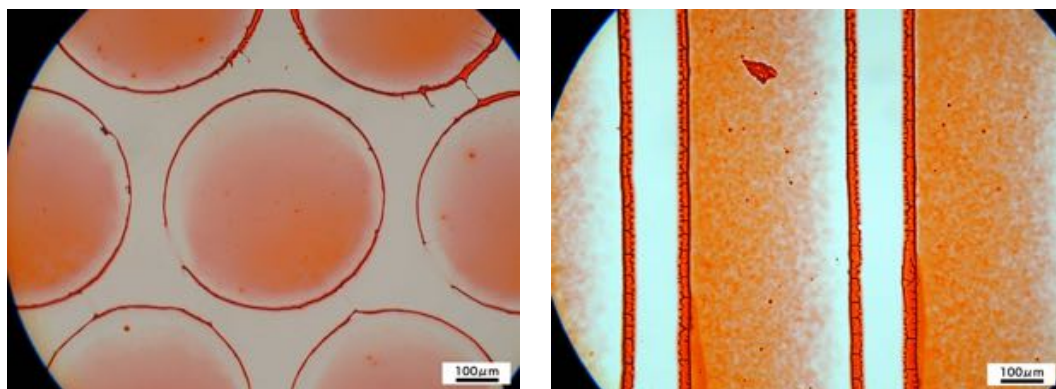


図 4.11: 光学顕微鏡によるパターニングを施した高分子薄膜の拡大写真

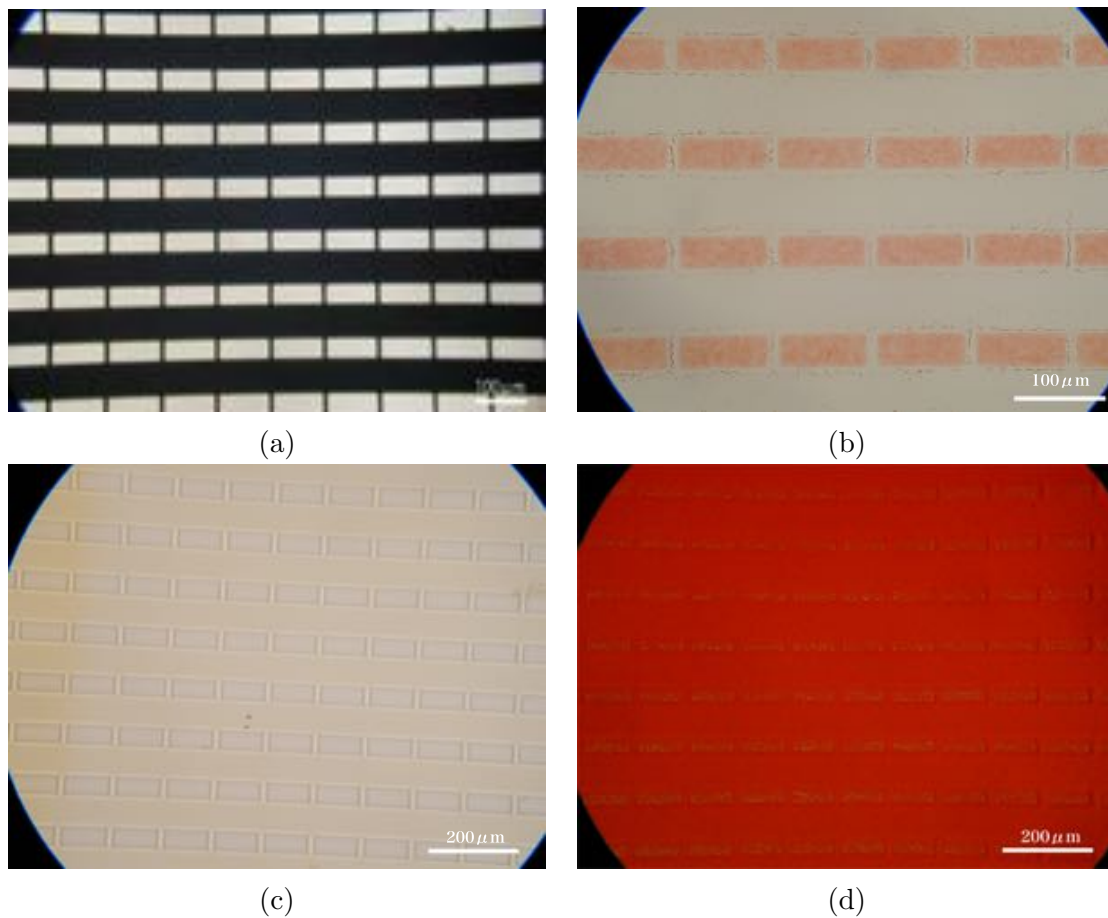


図 4.12: 光学顕微鏡によるマスク、高分子薄膜の拡大写真: (a) 使用するマスク、(b) ガラス基板上に塗り分けた高分子膜、(c) レジストフィルムをパターニングしたガラス基板、(d) レジストフィルムをパターニングしたガラス基板上に製膜した高分子膜

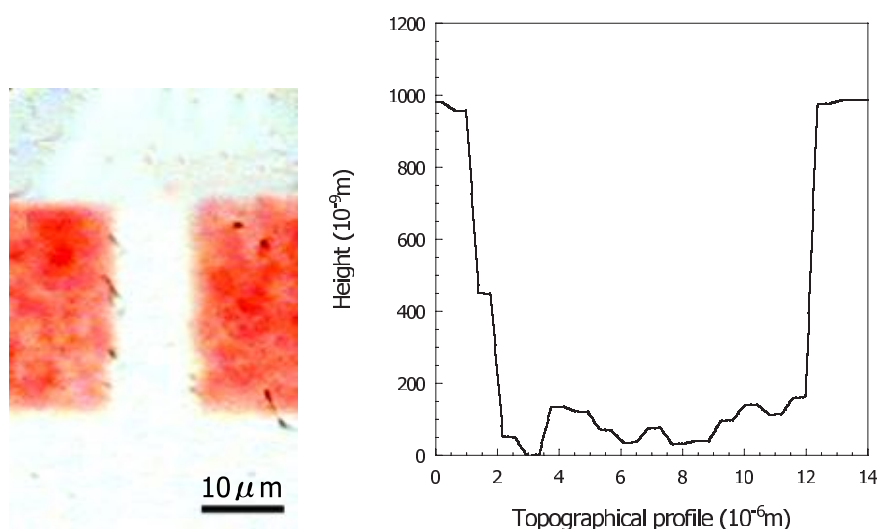


図 4.13: ESDUS 法で塗り分けた有機層の断面プロファイル

R と G のピクセル単位での高分子膜の塗り分け

次に、R と G の 2 色を塗り分ける時にシャドウマスクで有機層を傷つけないようにするためのレジストフィルムをパターニングしたガラス基板上に R と G の 2 つをそれぞれ図 4.14 に示す手順でサブピクセル単位で塗り分けを行った。ESDUS 法を用いて一般的なフルカラーディスプレイを実現するためのサブピクセル単位での塗り分けができることがわかった。

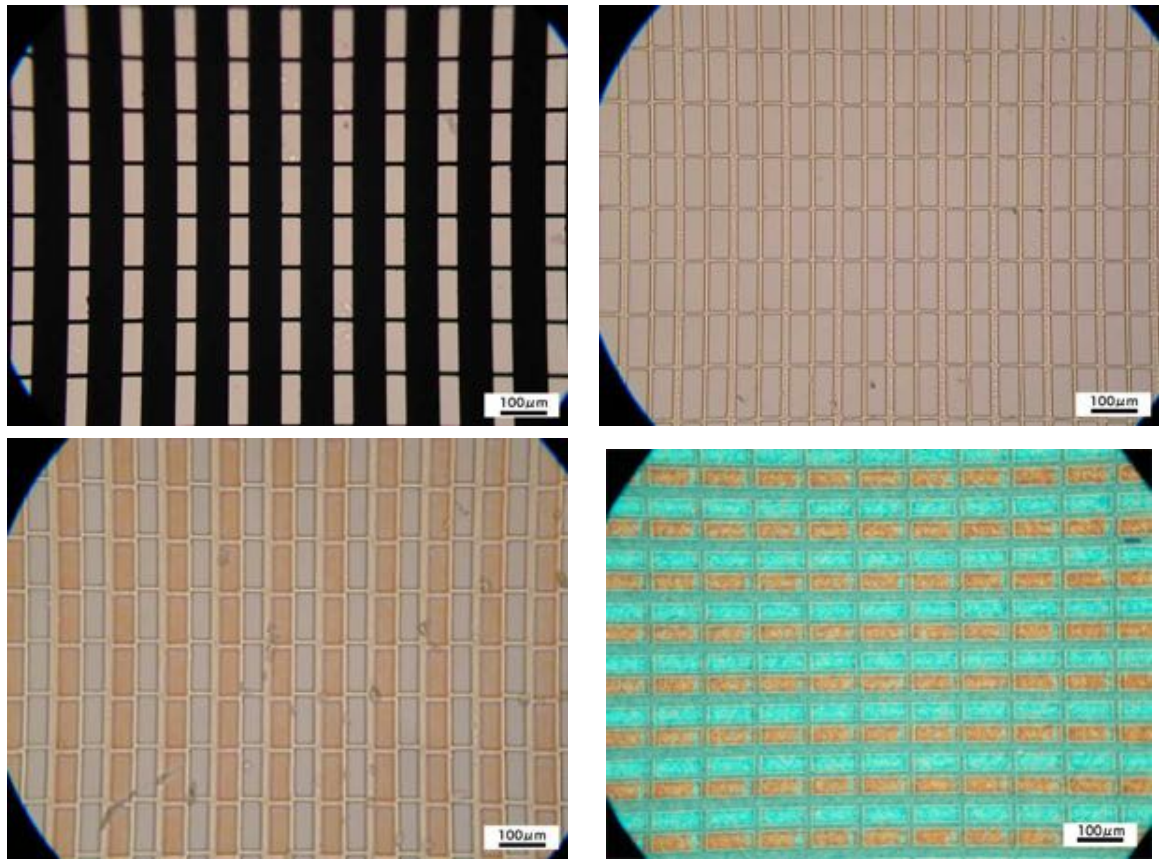
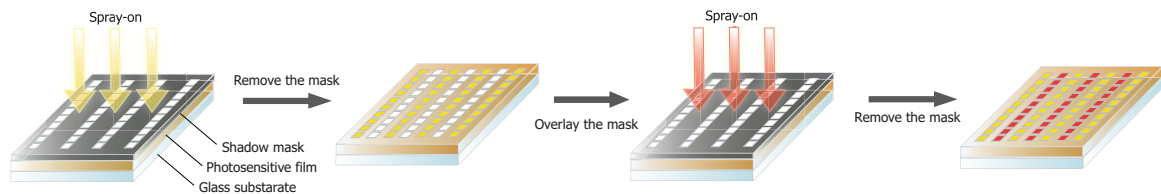


図 4.14: 光学顕微鏡によるパターニングを施した高分子薄膜の拡大写真、左上：使用するマスク、右上：レジストフィルムをパターニングしたガラス基板、左下：レジストフィルムをパターニングしたガラス基板上に製膜した高分子膜、右下：レジストフィルムをパターニングしたガラス基板上に製膜した高分子膜の PL 図

5 ESDUS 法による高分子単層 EL 素子の作製と評価

5.1 はじめに

ESDUS 法により現在までの有機薄膜光電素子、有機 FET、有機 EL などのデバイスが作製されてきたが、こと高分子単層有機 EL 素子においては初期電圧での漏れ電流が多い、基板温度が高すぎることに伴う高分子材料の劣化、輝度が上がらず外部量子効率が非常に低い、素子の歩留まりと寿命が悪いなどの問題を抱えていた。これは、薄膜の表面粗さが大きいことにより電圧が素子全面に均一に印可されない、基板の温度が高すぎるため高分子材料が変性、表面粗さ低減のために溶液に混入したエタノールによる溶媒残留や THF に安定剤が入っていないため過酸化物質による材料の劣化などが考えられる。

5.2 ESDUS 法による素子作製と評価

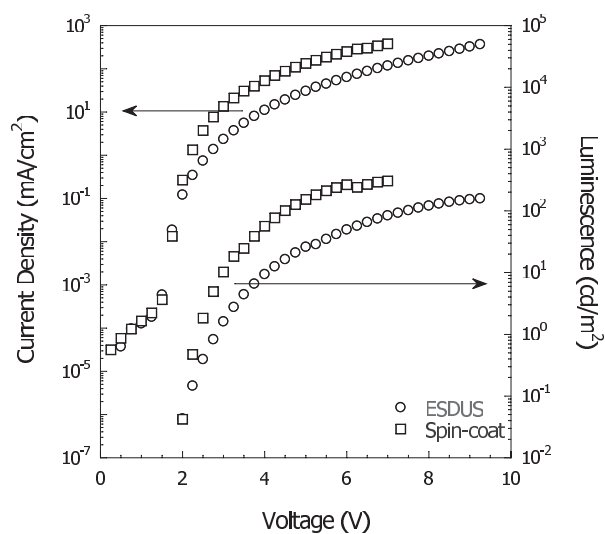
今回の薄膜条件の最適化でこれらの問題をすべて解決できたことから RGB それぞれの発光材料について高分子単層有機 EL 素子を作製し、スピンコート法で作製した同じ膜厚の素子との比較を交えながら評価を行った結果を表 5.1 に示す。I-V-L は輝度が最大の時のそれぞれ値を、外部量子効率 Q は、最大値を取った。また、各素子の発光特性と EL スペクトルを図 5.1、図 5.2、図 5.3 に示す。

ESDUS 法の薄膜条件の最適化により平坦で均一な薄膜を調製できるようになり、また安定剤含有 THF を用いたことにより高分子材料が変質することなく、また、基板温度と薄膜作製時間が大幅に低下したことと溶媒が基板到達時にはかなり揮発しているため製膜後の加熱乾燥処理が不溶になったことなどにより作製した素子はスピンコート法と同等の発光効率を示した。また、素子の歩留まりが大幅に向上し実用化に耐えうることを示した。

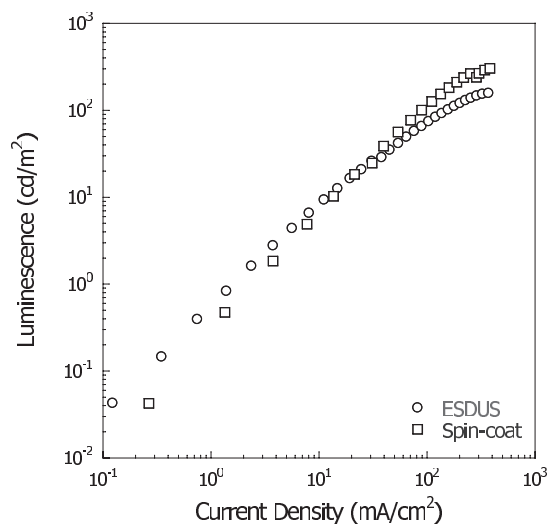
図 5.1 に示す ESDUS 法により作製した MEH-PPV の高分子単層 EL 素子では、EL スペクトルがスピンコート法によるものと比較してスペクトルピークが長波長に移動するという現象が見られた。MEH-PPV は製膜プロセスにより π スタックによる分子間相互作用が大きく異なることが知られており、相互作用が強いほど長波長側にスペクトルピークが移動する。しかし、今回の場合これが製膜プロセスによるものなのかあるいはアニーリングによる影響なのかは断定できなかった。膜の状態を詳細に知るためには、X 線構造解析もしくは走査線電子顕微鏡を用いるのが得策であろう。

表 5.1: 高分子単層 EL 素子の I-V-L 特性と最大外部量子効率

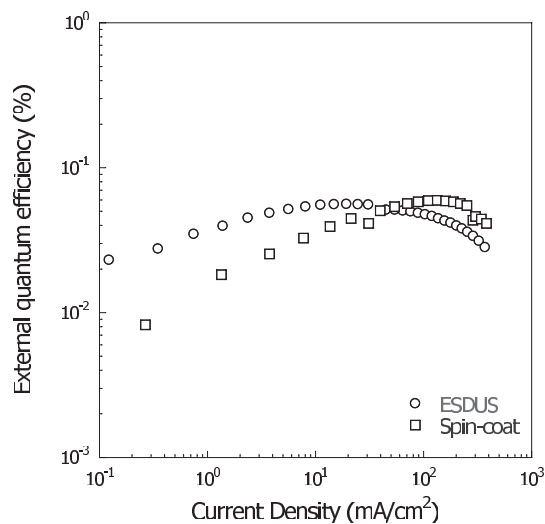
	V [V]	I [mA/cm ²]	L [cd/m ²]	Q [%]
MEH-PPV(Spincoat)	7.0	382.5	305.2	0.059
MEH-PPV(ESDUS)	9.25	369.3	158.1	0.056
CN-PDHFV(Spincoat)	6.50	322.0	2479.0	0.27
CN-PDHFV(ESDUS)	8.0	666.6	2869.0	0.29
PFO(Spincoat)	10.75	363.3	588.0	0.097
PFO(ESDUS)	12.75	756.7	900.3	0.064



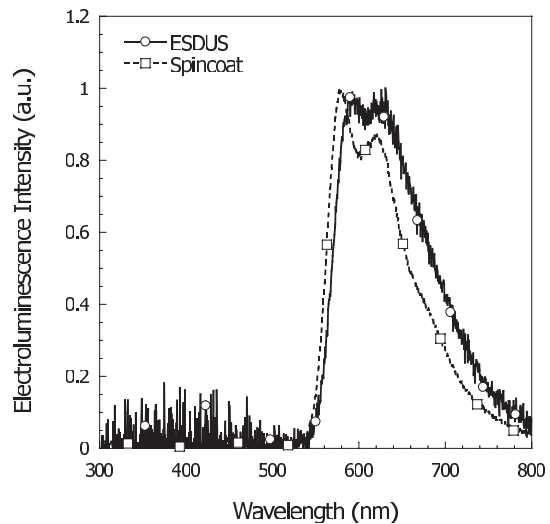
電圧-電流密度 (V-I) 特性と電圧-輝度 (V-L) 特性



電圧-輝度 (V-L) 特性

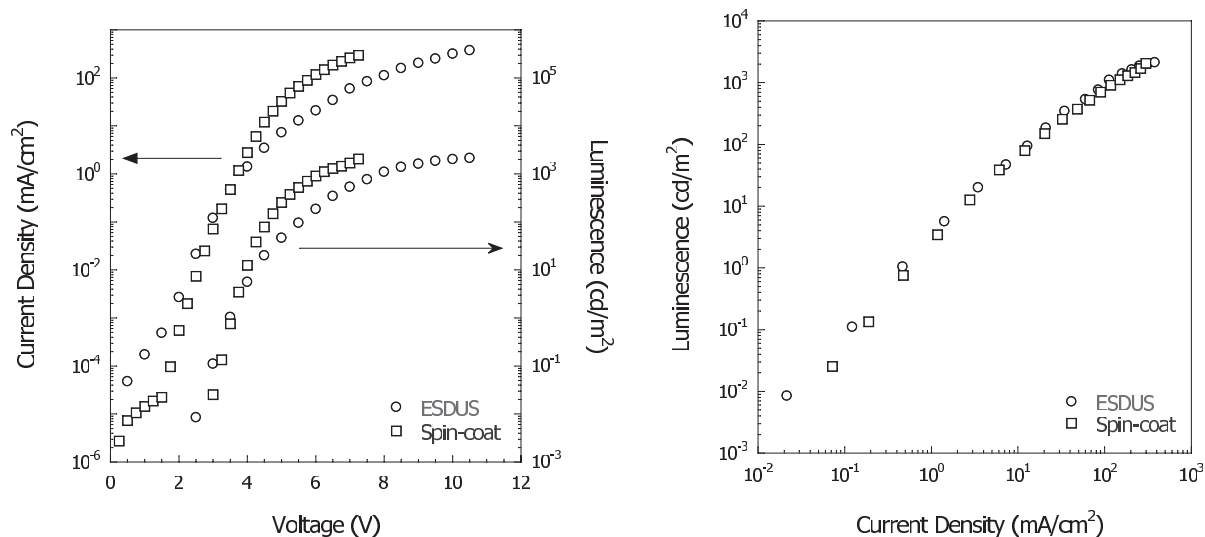


電流密度-外部量子効率 (I-Q) 特性



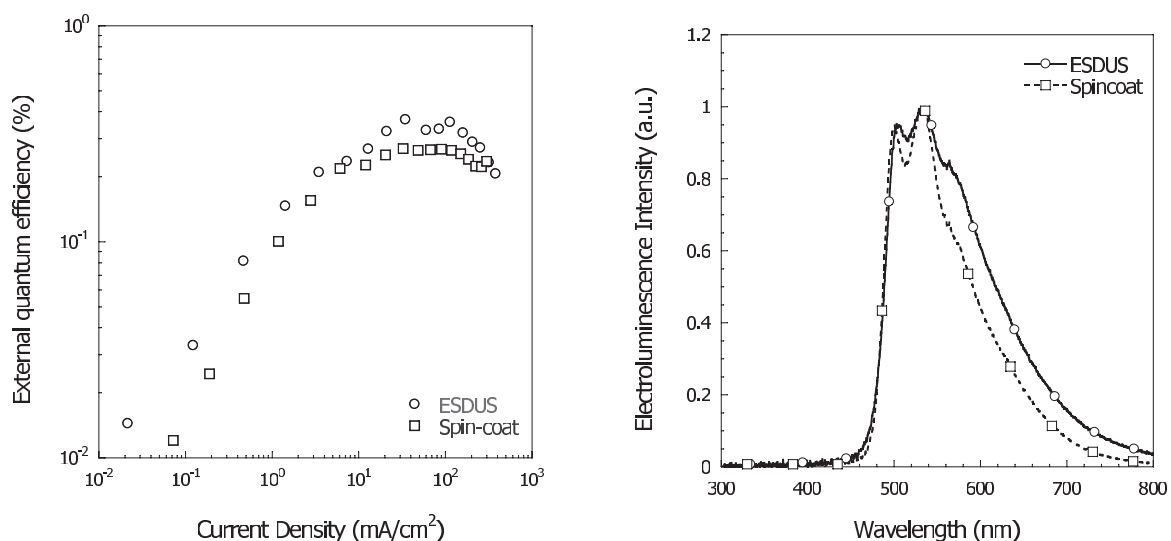
EL スペクトル

図 5.1: ITO/PEDOT:PSS(30nm)/MEH-PPV(130nm)/LiF(1.0nm)/Al(80nm) の電流密度-電圧-輝度 (I-V-L) 特性と電流密度-外部量子効率 (I-Q) と EL スペクトル [発光層を (○) ESDUS 法、(□) スピンコート法で製膜した素子]



電圧-電流密度 (V-I) 特性と電圧-輝度 (V-L) 特性

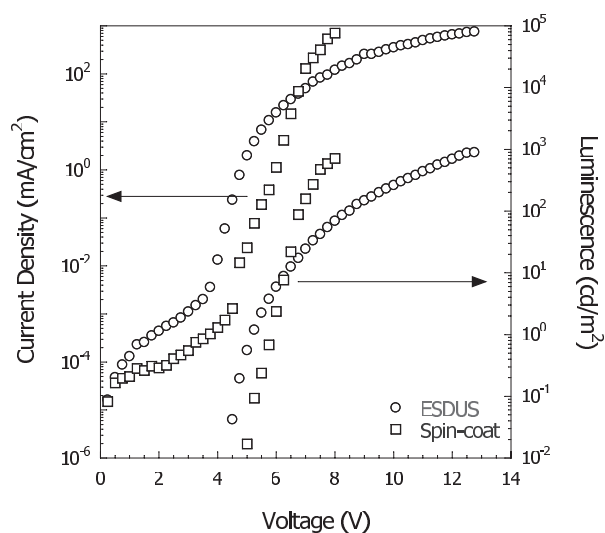
電圧-輝度 (V-L) 特性



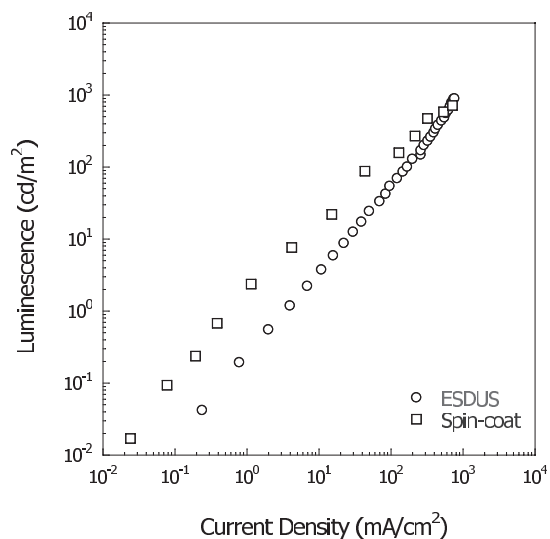
電流密度-外部量子効率 (I-Q) 特性

EL スペクトル

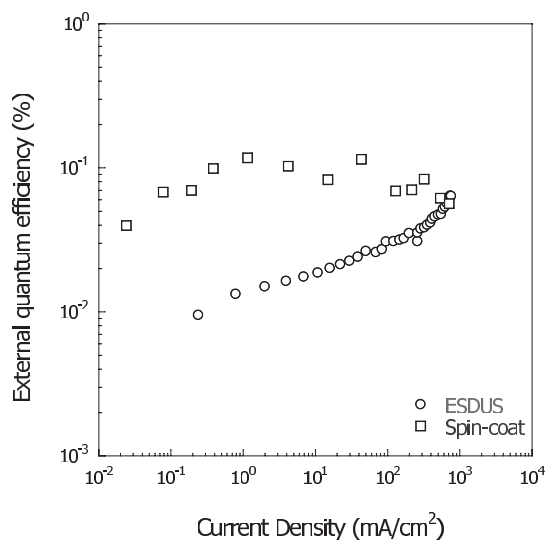
図 5.2: ITO/PEDOT:PSS(30nm)/CN-PDHFV(80nm)/LiF(1.0nm)/Al(80nm) の電流密度-電圧-輝度 (I-V-L) 特性と電流密度-外部量子効率 (I-Q) と EL スペクトル [発光層を (○) ESDUS 法、(□) スピンコート法で製膜した素子]



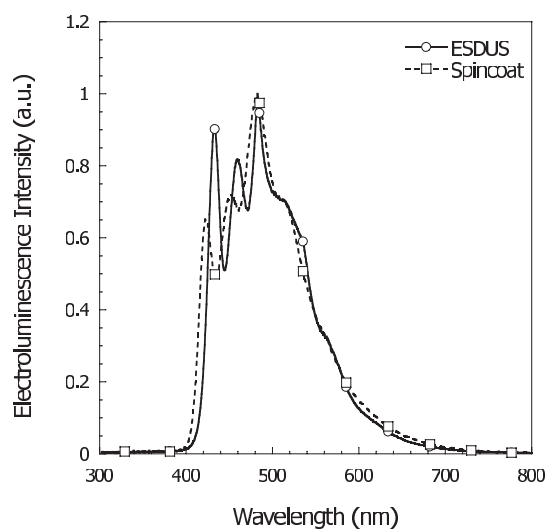
電圧-電流密度 (V-I) 特性と電圧-輝度 (V-L) 特性



電圧-輝度 (V-L) 特性



電流密度-外部量子効率 (I-Q) 特性



EL スペクトル

図 5.3: ITO/PEDOT:PSS(30nm)/PFO(140nm)/LiF(1.0nm)/Al(80nm) の電流密度-電圧-輝度 (I-V-L) 特性と電流密度-外部量子効率 (I-Q) と EL スペクトル [発光層を (○) ESDUS 法、(□) スピンコート法で製膜した素子]

5.3 発光層を塗り分けた有機 EL 素子の作製と評価

ESDUS 法により発光層を R と G の 2 色に塗り分けた有機 EL 素子を作製した。作成方法として、5mm ストライプパターン of ITO ガラス基板上にマスクを移動した時に有機層を傷つけないようにするためのレジストフィルムをパターンニングし、PEDOT:PSS をスピコート法により製膜した。その後、マスクを用いて ESDUS 法によりサブピクセル単位で発光層を塗り分けて、Li/Al を蒸着した。図 5.4 にピクセル単位での素子構造の断面模式図と図 5.5 にスペクトルおよび発光時の素子の写真を示す作製した素子にはドット欠けが多く、すべてのピクセル単位で均一な発光が得られなかった。素子の EL スペクトルから R と G 特有のスペクトルを観測した。

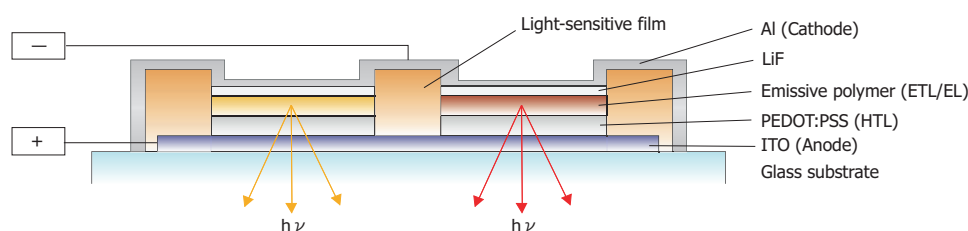


図 5.4: 発光層を塗り分けた有機 EL 素子の構造

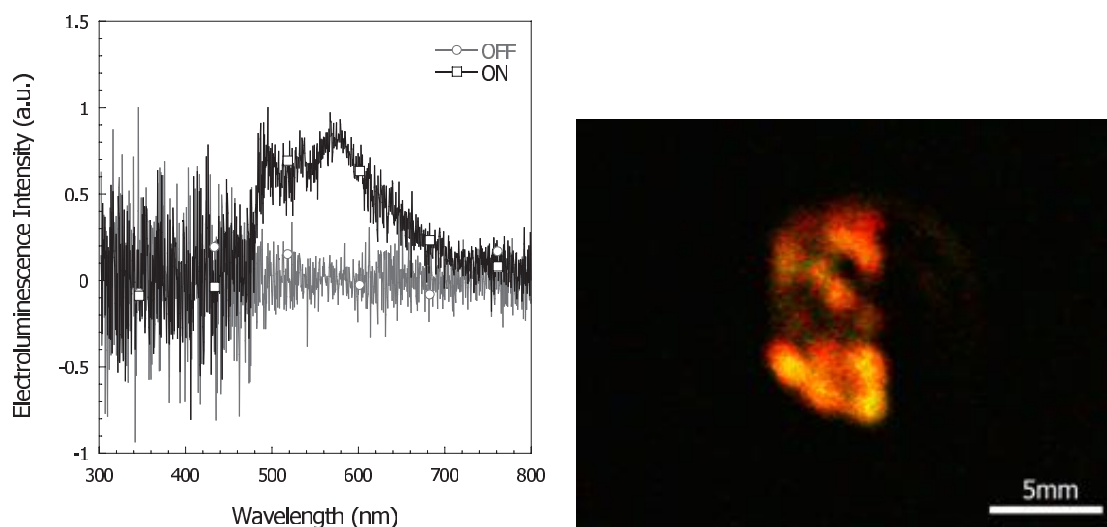


図 5.5: 発光層を塗り分けた有機 EL 素子の EL スペクトル

6 異種高分子混合および積層による素子作製と評価

6.1 はじめに

1989年に C.W.Tang らによって Alq_3 をホストとしてクマリンや DCM をドーブしたいわゆるドーブ型有機 EL 素子において発光色の変換、発光効率の2倍以上の向上が報告されてから異種有機材料混合により図 6.1 に示すエネルギー移動機構を利用した高効率化が活発に研究された。低分子や高分子などの固体媒体（ホスト）に低分子の蛍光色素や燐光性材料（ゲスト）を 0.1 - 数 mol% ドーピングすることで、ゲスト分子がホスト中でキャリアトラップとして機能し、キャリアの再結合中心となり直接ゲスト分子上で励起子を形成する^[44]。これにより蛍光量子収率の向上だけでなくキャリアの再結合確率の向上にも寄与している。励起状態にあるホスト分子から基底状態のゲスト分子へのエネルギー移動のしやすさは、エネルギー移動の速度定数 $k_{H^* \rightarrow G}$ によって決まる。



ホスト分子の励起状態からゲスト分子の基底状態へ遷移する時には電子のスピン多重度を考慮する必要がある。一重項を S、三重項を T とすると以下の組み合わせが考えられる。



これらの過程においてホストの励起状態から基底状態へ向かう遷移双極子とゲストの基底状態から励起状態へ向かう遷移双極子が共鳴してエネルギー移動が起こる過程 I の場合、一重項-一重項の遷移が許容であるためエネルギー移動が効率よく起こる。このように、双極子-双極子の相互作用によるエネルギー移動機構をフェルスター機構と呼ぶ。

一方、遷移がスピン禁制となる過程 II ではエネルギー移動は原則起こらない。片方の遷移がスピン禁制になる過程 III、IV. では、ゲスト分子に重原子がある場合にはスピン-軌道相互作用によりスピン則が解かれるため三重項からの放射遷移（燐光）や三重項への吸収が起こりエネルギー移動も可能となる。このように電子交換相互作用による励起エネルギーの移動をデクスター機構という。

双極子-双極子の相互作用によるエネルギー移動機構での速度定数はフェルスターによって以下のように定義されている。 ν は振動数、 $f'_H(\nu)$ はホスト分子の発光スペクトル、 $\varepsilon_G(\nu)$ はゲスト分子の吸収スペクトル、 N はアボガドロ数、 R はホスト-ゲストの分子間距離、 K^2 はホストとゲストの遷移双極子モーメント配向を表す係数で、0 - 4 の値をとる。配向がランダムな場合には $K^2 = 2/3$ である。

$$k_{H^* \rightarrow G} = \frac{9000 K^2 \ln 10}{128 \pi^5 n^4 N \tau_0 R^6} \int \frac{f'_H(\nu) \varepsilon_G(\nu)}{\nu^4} d\nu \quad (6.6)$$

この式より、大きな速度定数を得るためには以下の条件を満たせば良い。

1. ホストの発光スペクトルとゲストの吸収スペクトルの重なりが大きい。

2. ゲストの吸光係数が大きい。

3. ホスト-ゲストの分子間距離が短い。

また、実際の測定系においてホストの自然放射寿命 τ_0 を求めることは容易ではないので、蛍光寿命の測定から実測される励起状態の寿命 τ および蛍光量子収率 ϕ_{FL} を用いて ($\tau_0 = \tau/\phi_{FL}$)、以下のように書き換えられる。

$$\begin{aligned} k_{H^* \rightarrow G} &= \frac{9000K^2 \ln 10 \phi_{FL}}{128\pi^5 n^4 N \tau R^6} \int \frac{f'_H(v) \varepsilon_G(v)}{v^4} dv \\ &= \left(\frac{1}{\tau}\right) \left(\frac{R_0}{R}\right)^6 \end{aligned} \quad (6.7)$$

ここで、

$$R_0^6 = \frac{9000K^2 \ln 10 \phi_{FL}}{128\pi^5 n^4 N} \int \frac{f'_H(v) \varepsilon_G(v)}{v^4} dv \quad (6.8)$$

このように、 $R = R_0$ のとき、 $k_{H^* \rightarrow G} = 1/\tau$ となり、ホスト分子の励起エネルギーがゲスト分子に移動する速度とホスト分子上で失活する速度とか等しくなる。つまり、 R が R_0 よりも短いときにはエネルギー移動のほうが優先的に起こり、速度定数は R_0 と R の比の 6 乗に比例して変化する。この R_0 をフェルスター半径という。

一方、電子交換相互作用による励起エネルギー移動の速度定数はデクスターによって定式化され、以下のように表される。

$$k_{H^* \rightarrow G} = \left(\frac{2\pi}{h}\right) K^2 \exp\left(-\frac{2R}{L}\right) \int f'_H(v) \varepsilon'_G(v) dv \quad (6.9)$$

ここで、 K はエネルギーの次元を持つ定数、 R は分子間距離、 L は実効分子半径である。また、発光スペクトルと吸収スペクトルはともに規格化されている。よって、双極子-双極子相互作用の場合と異なりゲストの吸収係数が無関係になるが、図 6.2 に示すようにここでも発光スペクトルと吸収スペクトルの重なりが大きい方がエネルギー移動の速度は大きくなる。また、ホスト-ゲスト分子間距離に関して指数関数的に減少するため、短距離励起移動では有効に働くが長距離励起移動では寄与が小さくなる。

このような理論的背景により一般的に低分子もしくは高分子のホストに、ホストとできるだけ分子間距離を狭めるようにモル吸光係数の高い低分子をゲストとして用いるのが普通である。よって、分子間距離より分子鎖が圧倒的に長い高分子ではホストとの分子間距離を密接にすることができないためこれをゲストとして用いるのは不適切と考えられていたため素子の発光特性向上のためのドーピングを目的とした異種高分子混合の研究はごく最近までなされなかった。しかし、最近になって発光特性向上もしくは白色有機 EL 素子作製を目的とし異種高分子混合による研究が活発となった [58, 59]。

そこで、本研究では異種高分子混合により赤色の効率化と白色有機 EL の作製、さらにエネルギー移動機構のさらなる理解を目的とし、高分子の配合率を変えながら素子の作製と評価を行った。ホストには、PFO を用いゲストには高分子系色素材料としてよく用いられる MEH-PPV、および PFV に電子吸引基であるシアノ基を導入し電子受容性の高い CN-PDHFV を用いた [60]。

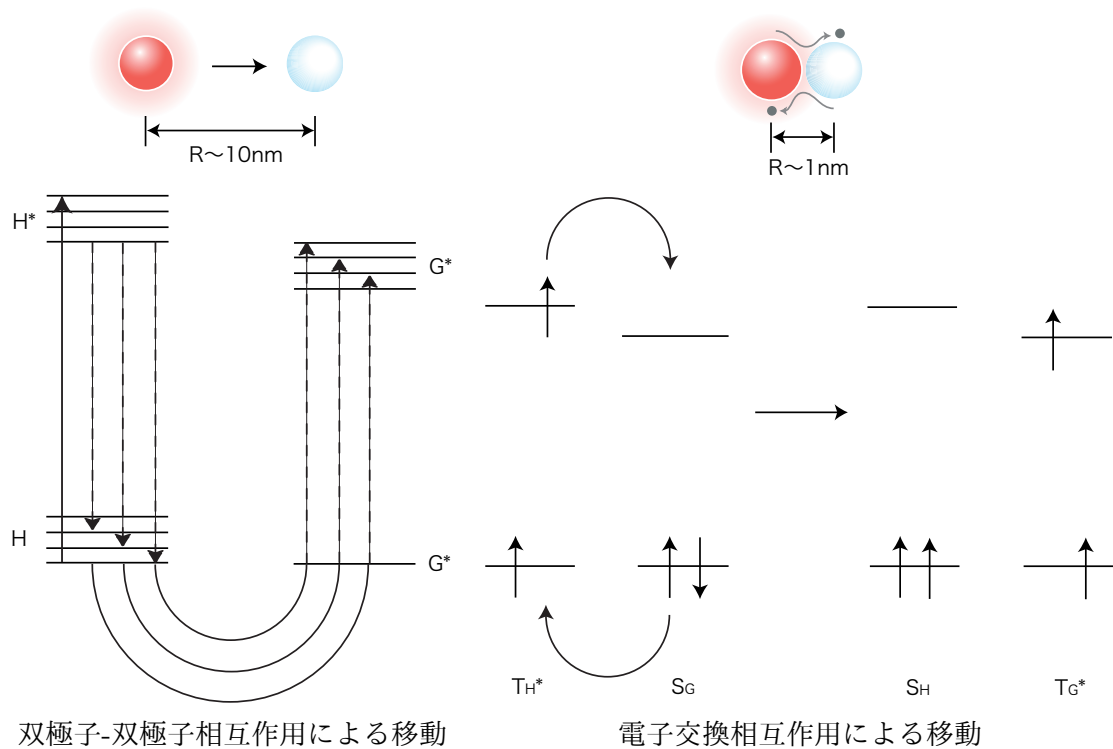


図 6.1: 励起エネルギーの移動機構

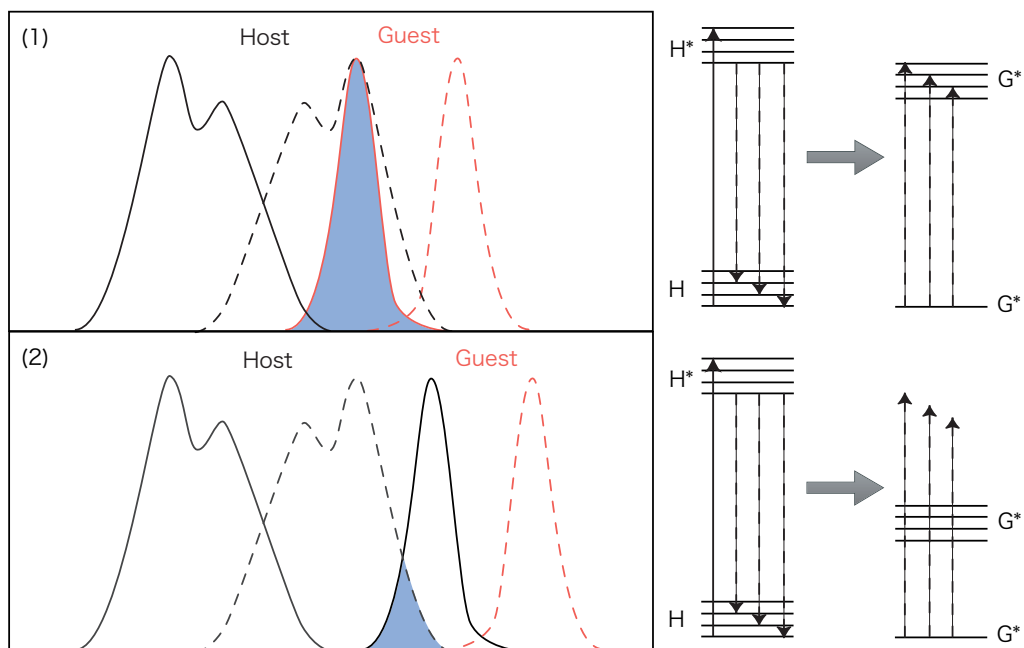


図 6.2: ドーピングによるエネルギー移動。実線が吸収スペクトル、破線がEL スペクトル。(1) ホストのEL スペクトルとゲストの吸収スペクトルの重なりが大きいとき、エネルギー移動は高効率で起こる。(2) ホストのEL スペクトルとゲストの吸収スペクトルの重なりが小さいとき、エネルギー移動の効率は低い。

6.2 異種高分子混合による赤色の高効率化

MEH-PPV はその分子間相互作用の強さから単独で発光層として用いると、濃度消光が起こり発光効率が抑制されたり電荷キャリア輸送性が損なわれたりする^[16, 45–48]。よって、バインダーポリマーとして poly(N-vinylcalbazole) (PVK) などを用いて適切に分子間距離をとってやることで発光効率が向上したという報告もある^[49]。同じく、今回は PFO をバインダーポリマー兼ホストとして用い数 *wt%* の MEH-PPV をドーピングしエネルギー移動による発光効率を向上目的とした有機 EL 素子を作製した。また、PFO と MEH-PPV だけでは有機層と陰電極との 1.3eV ものエネルギー障壁があることとフェルスター機構によるエネルギー移動が困難であると推測されるため、カスケード型エネルギー移動^[50]を目的とし電子親和力の高く陰電極とのエネルギー障壁も低い CN-PDHFV をゲスト材料としてさらにドーピングした素子も作製した。これら 3 種類の蛍光性発光材料は図 6.3 に示す吸収スペクトルと EL スペクトルの重なりも良好であることからフェルスター機構により円滑にエネルギー移動が起こるものと期待できる。また、同様に CN-PDHFV をホストとし、MEH-PPV をゲストとして用いた素子も作製した。

以下、MEH-PPV を R、CN-PDHFV を G、PFO を B と略記し数字は全配合率に対するそれぞれの配合率（重量比）を示すものとする。今回、膜厚の異なる発光層として R5G20B75 と R5B95 と R5B95 と参照として R100 の素子を作製し、評価を行なった。図 6.4 より各素子の発光スペクトルは MEH-PPV 特有の赤色を発光しており、また図 6.5、図 6.6、図 6.7 に示す各素子の発光特性から各ホスト材料からゲスト材料 ME-PPV へ効率良くエネルギーを移動できていることがわかった。特に R5G20B75 においては低電流密度から高電流密度にかけて高い発光効率を示しており、カスケード型エネルギー移動によりキャリアバランスが向上していることがわかった。

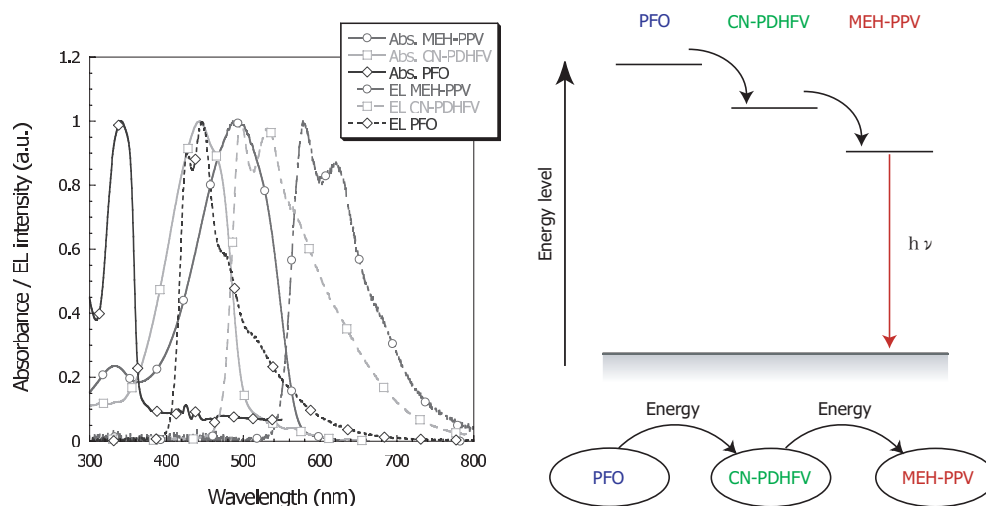


図 6.3: 各発光材料の吸収スペクトル（実線）と EL スペクトル（破線）[(○) MEH-PPV、(□) CN-PDHFV、(◇) PFO] と励起子エネルギー移動の概要図

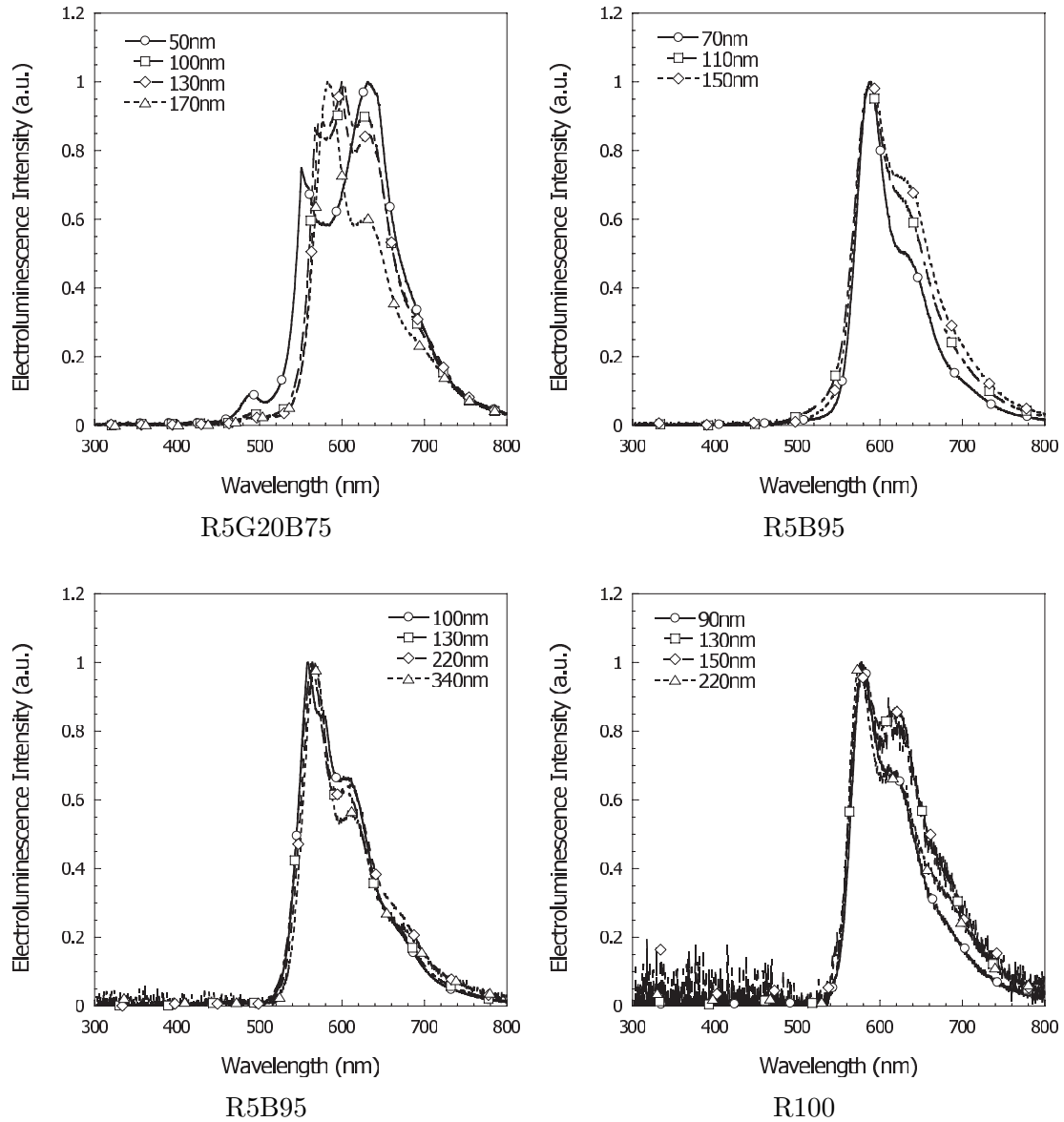


図 6.4: 作製した異種高分子混合単層 EL 素子の EL スペクトルの発光層膜厚依存性 (左上: R5G20B75 [(○) 50nm、(□) 100nm、(◇) 130nm、(△) 170nm]、右上: R5B95 [(○) 70nm、(□) 110nm、(◇) 150nm]、左下: R5B95 [(○) 100nm、(□) 130nm、(◇) 220nm、(△) 340nm]、右下: R100 [(○) 90nm、(□) 130nm、(◇) 150nm、(△) 220nm])

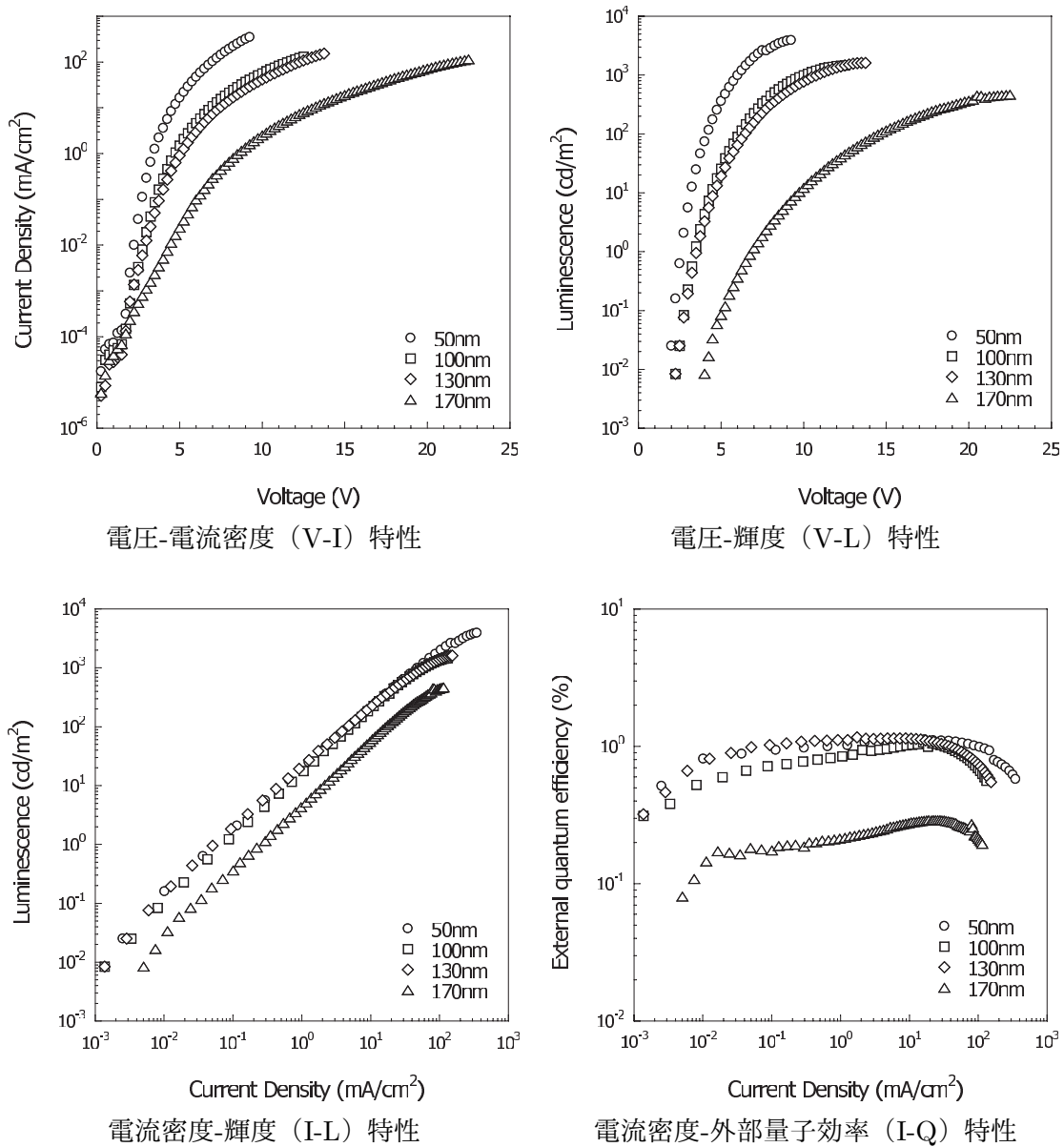


図 6.5: ITO/PEDOT:PSS(30nm)/R5G20B75(Xnm)/LiF(1.0nm)/Al(80nm) の電流密度-電圧-輝度 (I-V-L) 特性と電流密度-外部量子効率 (I-Q) の発光層膜厚依存性 [($\circ$) 50nm、($\square$) 100nm、($\diamond$) 130nm、($\triangle$) 170nm]

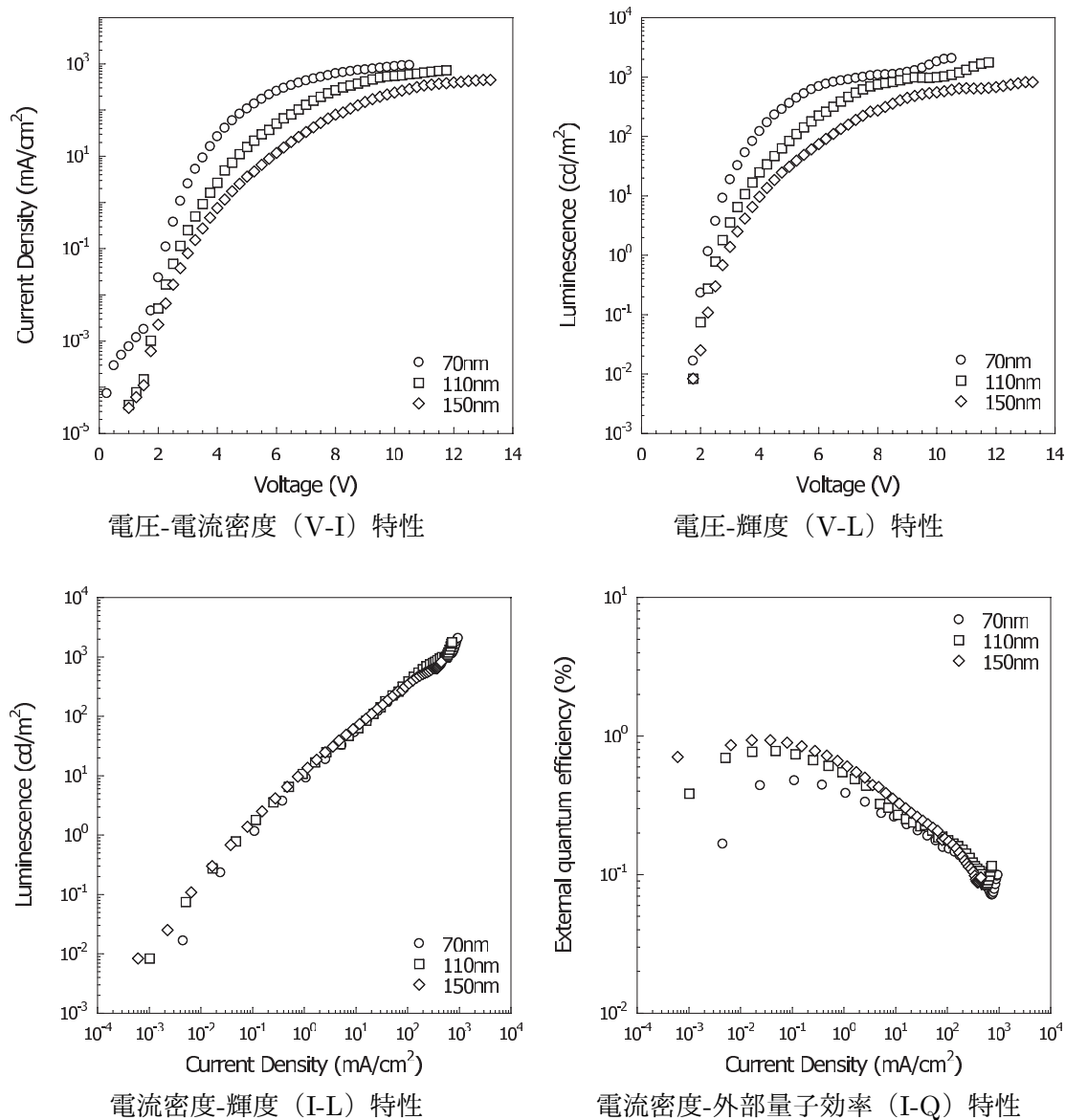


図 6.6: ITO/PEDOT:PSS(30nm)/R5G95(Xnm)/LiF(1.0nm)/Al(80nm) の電流密度-電圧-輝度 (I-V-L) 特性と電流密度-外部量子効率 (I-Q) の発光層膜厚依存性 [(○) 70nm、(□) 110nm、(◇) 150nm]

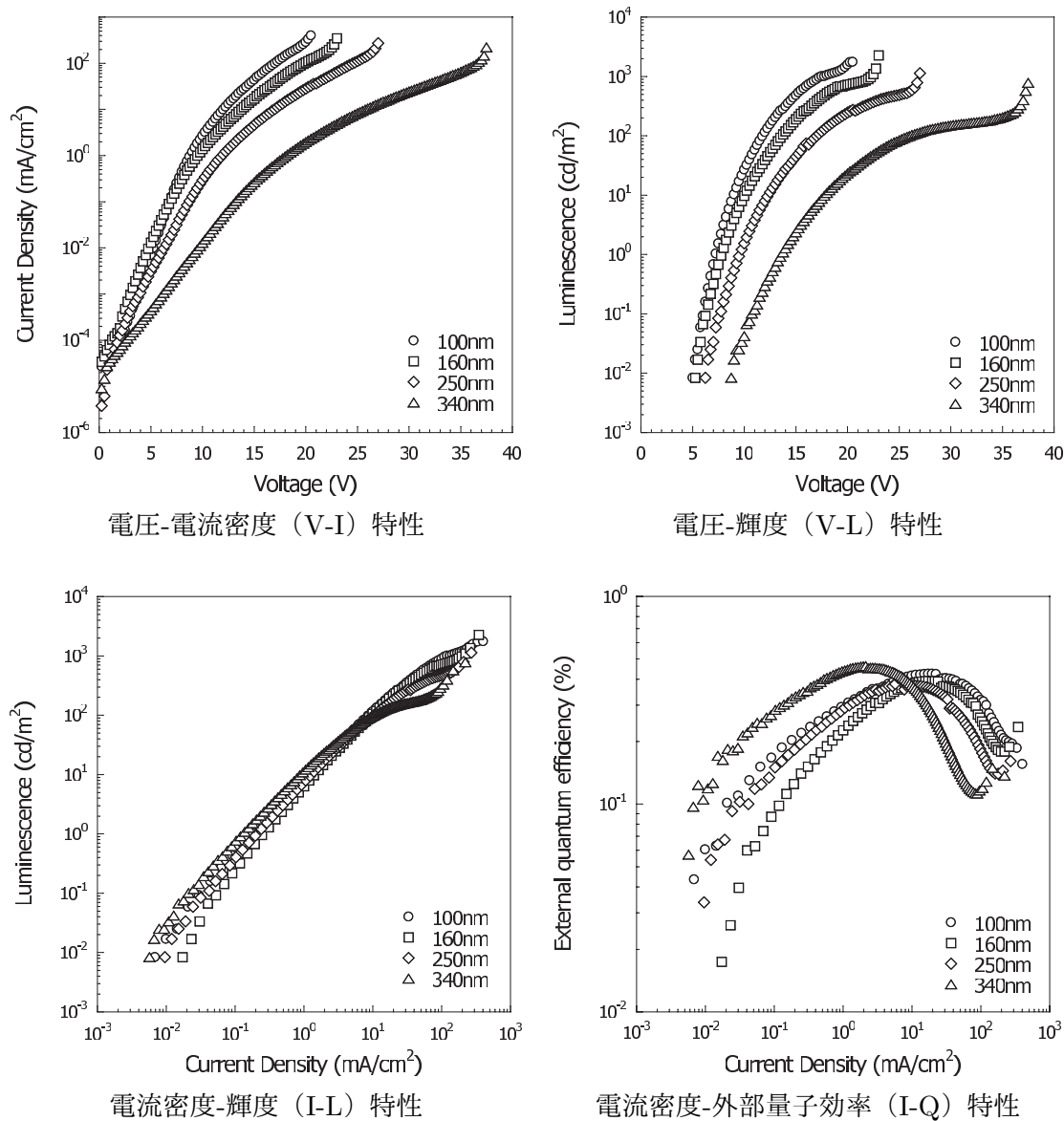


図 6.7: ITO/PEDOT:PSS(30nm)/R5B95(Xnm)/LiF(1.0nm)/Al(80nm) の電流密度-電圧-輝度 (I-V-L) 特性と電流密度-外部量子効率 (I-Q) の発光層膜厚依存性 [($\circ$) 100nm、($\square$) 130nm、($\diamond$) 220nm、($\triangle$) 340nm]

異種高分子混合による光学特性の変化

赤色発光高分子材料である MEH-PPV は薄膜状態では分子間相互作用が強いために濃度消光により蛍光量子収率が溶液状態よりも低いことが知られている。しかし、固体状態でもバインダーポリマー中で拡散させてやることで濃度消光が抑えられる。本研究では分子間相互作用の強い MEH-PPV をさまざまな高分子材料に分散させることで濃度消光を抑制するほかにフェルスター機構によるエネルギー移動により発光効率の向上を目的とする。本研究では、特にホストを変えることによってゲストである MEH-PPV にどのような光学特性の変化をもたらすか、そしてそれがどのように発光特性に影響を及ぼすのかを知るために石英基板上に Chroloform を溶媒に用いスピコート法により製膜した混合薄膜の蛍光量子収率 (図 6.9)、蛍光スペクトルおよび紫外-可視吸収スペクトル (図 6.8) を測定した。測定には、蛍光量子収率測定装置 (PMA-11 : 浜松フォトニクス)、UV-Vis-NIR 分光装置 (UV-3150 : 島津製作所) と蛍光分光装置 (Xe900,M300,S300 : Edinburgh Instruments) を用いた。なお、参照として MEH-PPV、CN-PDHFV、PFO の単独材料の薄膜も測定した。表 6.1 に発光特性の結果をまとめた。I-V-L は輝度が最大の時のそれぞれ値を、外部量子効率 Q は、最大値を取った。蛍光量子収率 ϕ_f は励起波長が 380nm の時のものを示す。

表 6.1: 異種高分子混合による有機 EL の発光特性

	V [V]	I [mA/cm ²]	L [cd/m ²]	Q [%]	ϕ_f [%]
R5G20B75	13.75	154.1	1616	1.16	45
R5G95	13.25	448.75	829.0	0.93	22
R5B95	23.00	346.7	2273	0.39	34
R100	7.00	382.5	305.2	0.06	9

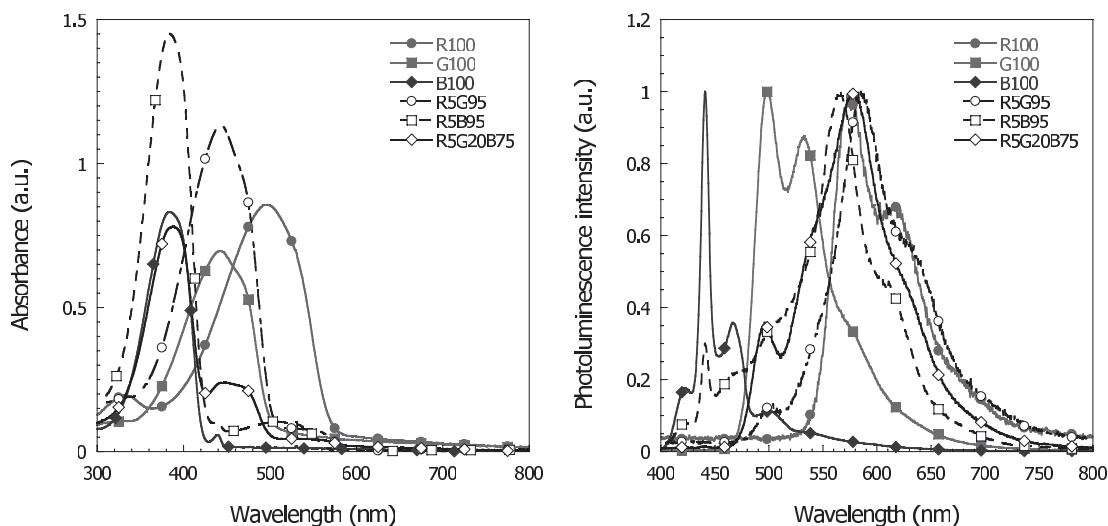


図 6.8: 異種高分子混合薄膜の混合薄膜の吸収スペクトル (左) と蛍光スペクトル (右) [(●) R100、(■) G100、(◆) B100、(○) R5G95、(□) R5B95、(◇) R5G20B75]

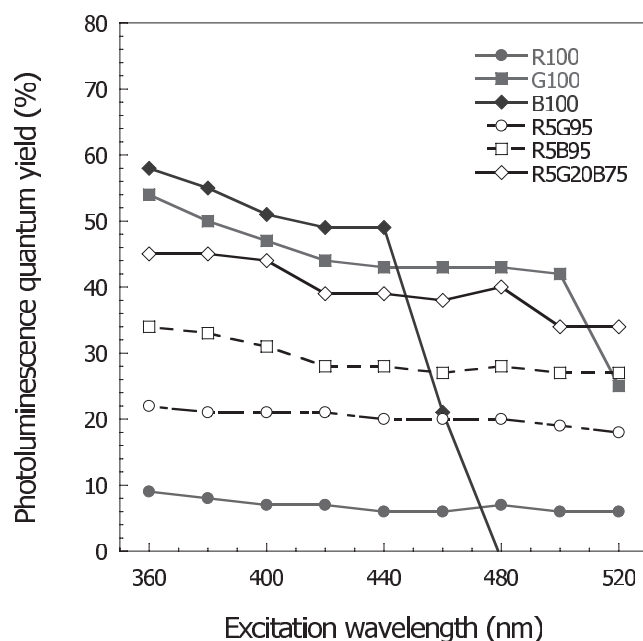


図 6.9: 異種高分子混合薄膜の蛍光量子収率の励起波長依存性 [(●) R100、(■) G100、(◆) B100、(○) R5G95、(□) R5B95、(◇) R5G20B75]

石英基板上での光学特性評価におけるそれぞれの膜厚は、120nm(R100)、90nm(G100)、85nm(B100)、108nm(R5G95)、147nm(R5B95)、90nm(R5G20B75)である。図 6.9 に示す蛍光量子収率の励起波長依存性より MEH-PPV 単独の蛍光量子収率は非常に低いが、ゲスト材料としてホスト材料に分散させると濃度消光が抑制されいづれの混合系においても蛍光量子収率の向上が見られた。一方、同じ混合系である R5G95、R5B95、R5G20B75 を比較するとホストの EL スペクトルとゲストの吸収スペクトルとの重なりが大きいほど量子収率が高くなるという傾向がある。特に、フェルスター機構によるカスケイド型励起子エネルギーが円滑に起こる R5G20B75 は最も高い蛍光収率を示した。また、蛍光量子収率の励起波長依存性からホストである PFO や CN-PDHFV が長波長領域では吸収帯を持たないため著しく収率が低下しているにも関わらず、混合膜では大きな違いが見られなかった。

混合膜を実際に EL 素子にした時、蛍光量子収率に比例した結果が見られた。しかし、図 6.8 に示すように R5B95 においてホストの EL とゲストの吸収スペクトルとの重なり具合が R5G95 より大きく、蛍光量子収率も高かったにも関わらず発光特性は下回った。これは、R5B95 の金属電極からの電子注入障壁が 1.3eV であるため電子注入が著しく困難なため発光層内での正孔と電子の再結合がほとんど行われなかったためと考えられる。よって、金属電極に仕事関数の低い Ca 電極を用いることで蛍光量子収率との相関関係がより明確になると考えられる。

6.3 異種高分子混合による白色有機 EL 素子の作製

白色有機 EL 素子は、有機 EL の特徴である面発光と相まってバックライトや照明として利用されることが想定される。また、カラーフィルター透過方式でフルカラー有機 EL ディスプレイ作製するには白色有機 EL が必要不可欠となる。

現在、白色有機 EL 素子を作製するには低分子積層型と高分子混合型がある。高分子混合型では PVK などをホスト材料として RGB の低分子色素をゲストとして分散させる方法がある^[51-53]。この方法では、RGB を等量加えてしまうとエネルギー準位の低い赤色ゲスト材料にキャリアがトラップされてしまい赤のみが発光してしまうため、G と B に比べて R を極端に少なくすることでキャリアトラップおよびエネルギー移動のバランスを制御する必要がある。多くの高分子混合型において高分子のホストに低分子のゲストを分散させるという方法で白色を実現しているが、RGB それぞれの発光性高分子を混合させた素子も検討されているが、相分離により高分子を均一に分散させるのが難しく高効率な白色 EL 素子は少ない^[54]。そこで、本研究ではカスケード型エネルギー移動による赤色の高効率化で得られた見識とデータをもとにキャリアトラップのバランスを考慮しながら RGB の発光材料を利用してスピコート法によりさまざまな配合率で白色化の検討をおこなった。白色光は、CIE¹色座標、色温度（CT：color temperature）、演色評価数（CRI：the color rendering index）の 3 つの方法によって定量される。純白は CIE 色座標で（0.333、0.333）と表される。

今回の実験では白色発光を狙って図 6.10 に示す高分子混合単層 EL 素子を作製したが、R5G10B90 において図 6.11 右に示すように膜厚と印可電圧によって発光スペクトルが変わるという結果が得られた。これは印可電圧により正孔および電子のキャリアトラップの位置が変わってしまうためであると考えられる。R5G10B90 では MEH-PPV からの発光が支配的であったため、青色が支配的になるように R1G5B95 および R1G1B100 を作製・評価を行ったが、図 6.12 に示すように広い印可電圧領域において純白を発光させるのは難しく、膜厚や印可電圧および系時変化によって色が変化してしまう。

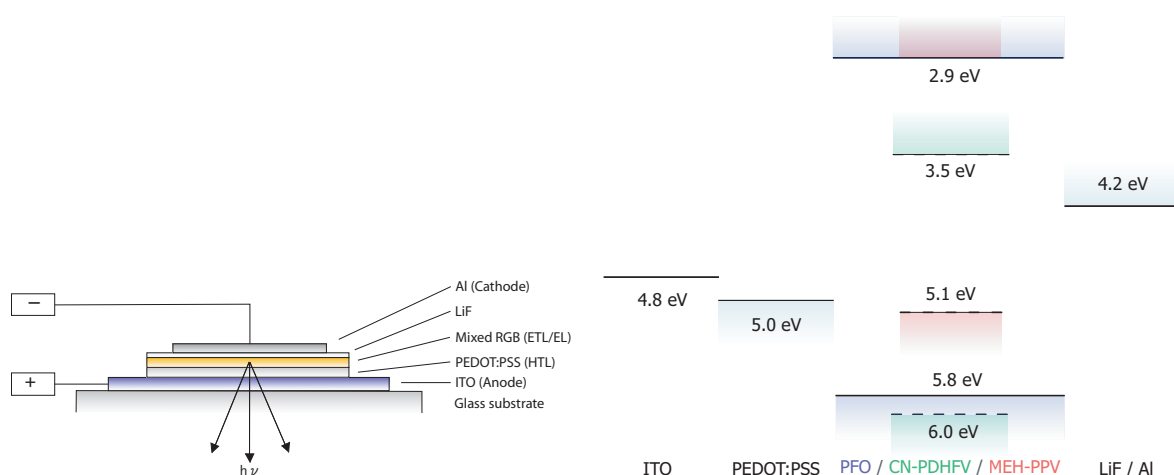


図 6.10: 異種高分子混合単層有機 EL 素子のエネルギーダイアグラム

¹Commission Internationale d'Eclairage：国際照明委員会

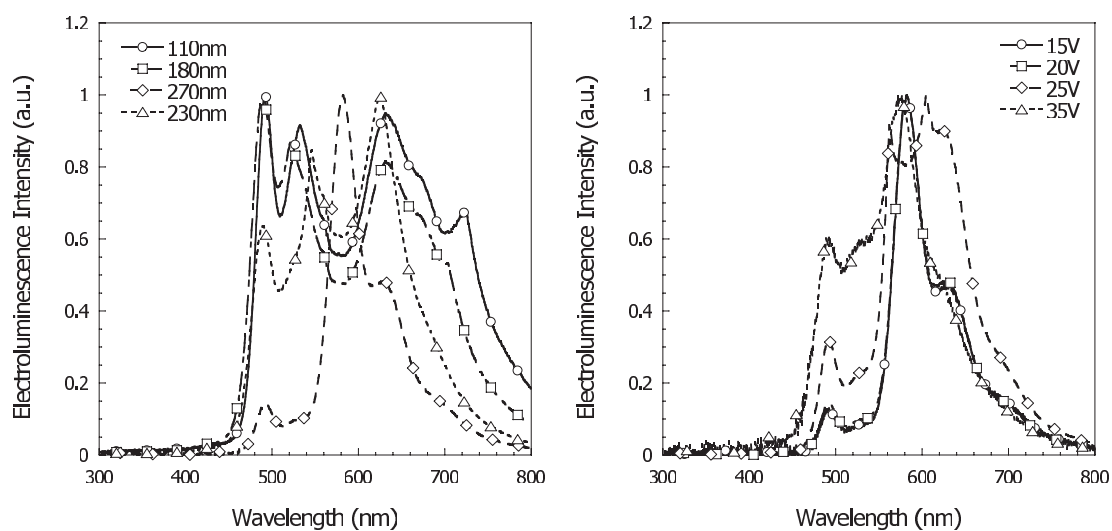


図 6.11: スピンコート法により作製した EL 素子 (R5G10B90) の EL スペクトル (左) 同じく EL 素子 (R5G10B90(240nm)) の EL スペクトルの電圧依存性 (右)

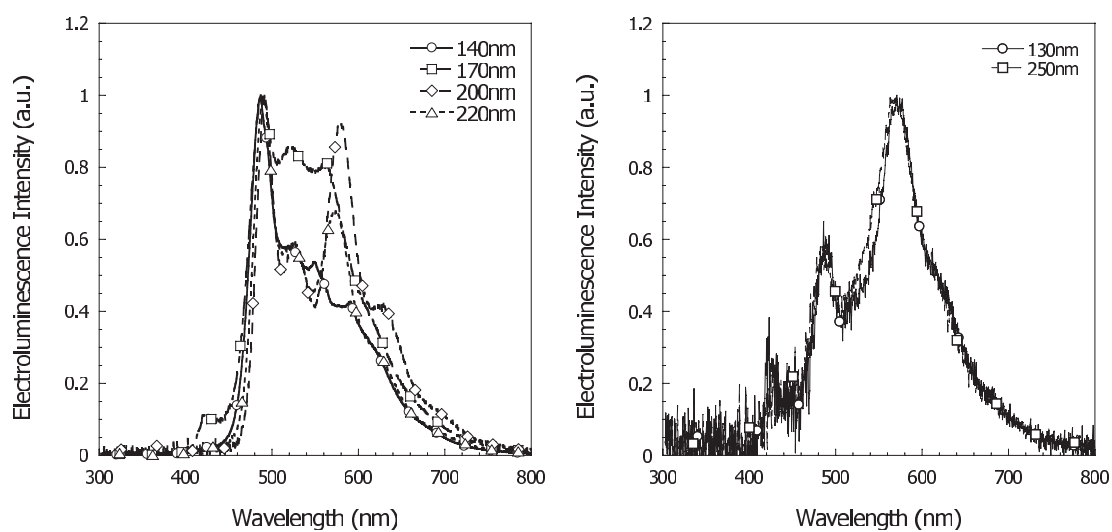


図 6.12: スピンコート法により作製した EL 素子 (ITO/PEDOT:PSS(30nm)/Bulk RGB(Xnm)/LiF(1.0nm)/Al(80nm)) の EL スペクトル、左 : R1G5B95、右 : R1G1B100

6.4 異種高分子積層による有機 EL 素子の作製と評価

有機 EL 素子における積層の目的

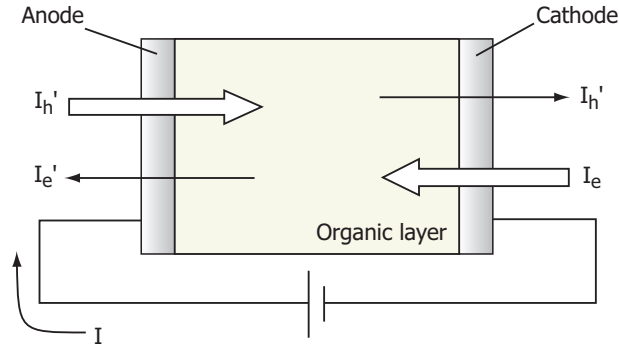


図 6.13: 素子内部を流れる電流の成分

有機 EL 素子において機能別に積層構造を採用する最大の目的は正孔と電子の注入・結合のバランスをよくすることにある。2 章での正孔と電子の注入バランス因子 γ を以下の図のような単純なモデルで考えてみる。

外部回路に電流 I が流れているとき、素子の陽極から注入される電子を I_e 、陰極から注入される正孔を I_h 、陽極と陰極から素子外へ流れる電子と正孔による電流成分を I_h' 、 I_e' とすると、電荷中性条件から (6.10)、(6.11) が成立する。ただし、電流の値は絶対値を考える。

$$I = I_h + I_e' = I_h' + I_e \quad (6.10)$$

$$I = I_h - I_h' = I_e' - I_e \quad (6.11)$$

ここで、キャリアの数を考える場合、電流はキャリアの数に比例するので、各キャリアの電流成分で考えることができるので、正孔と電子の注入バランス因子 γ は I_r と I の比で与えられる。

$$\gamma = \frac{I_r}{I} \quad (6.12)$$

ここで、外部回路を流れる電流について素子内部で起こりうる事例を考える。

(1) 完全なキャリア注入バランスおよび完全なキャリアブロックにより、注入された正孔と電子の両方が素子内部で消費される場合 ($I=I_h=I_e$ 、 $I_h'=I_e'=0$)、 $I=I_h=I_e=I_r$ であるので、 $\gamma=1.0$ となる。

(2) 注入された電子はすべて再結合に消費されるが、注入された正孔の一部は陰極から外部回路へ放出される場合 ($I=I_h \geq I_e$ 、 $I_e' \neq 0$ 、 $I_h'=0$)、(2) とは逆であり $I=I_e=I_h+I_e'$ 、 $I_r=I_h=I_e-I_e'$ であるので、

$$\gamma = 1 - \frac{I_e'}{I_e} \quad (6.13)$$

(3) 注入されたホールと電子の両方が対極から外部回路へ流れる場合 ($I'_e \neq 0$, $I'_h I'_e \neq 0$, $I'_h = 0$)、キャリアの素通り率 δ を用いると、

$$\delta = \frac{I_h + I'_e}{I'_h + I_e} \quad (6.14)$$

$$\gamma = \frac{1 - \delta}{1 + \delta} \quad (6.15)$$

陽極と陰極から等しい量の正孔と電子が素子へ注入されても、有効に再結合せず素子内部を通過すれば、 δ が 1.0 に近づき、 γ は小さな値を取る。究極的には単層で正孔および電子の注入が等しく、有効に再結合する材料をしようするのが望ましいが、そのような材料が存在しないため通常、機能別に積層構造がとられることが多い。有機 EL において最も基本的な積層構造である ITO/TPD/Alq₃/LiF/Al の場合を考えると、TPD 中での正孔移動度は電子移動度に比べて遥かに早い。一方、Alq₃ 中での正孔移動度は電子移動度に比べて遥かに遅い。これにより正孔と電子が TPD と Alq₃ の界面で効率よくトラップされて再結合、励起子の形成、発光に至る。そのため、低電流密度から高電流密度という広い領域にかけて外部量子効率 1% を持続できる。

現在までに様々な構造の有機 EL 素子が提唱されているが、中でも有機層を機能別に正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層と分け適切な有機材料をそれぞれの層で用いることで高効率な発光素子が作製されている^[61-64]。積層型が有効であるのは、p 形成と n 形成の有機層の積層により発光層への電子と正孔の電荷バランスが取れることと発光層へのキャリアおよび励起子の閉じ込めを実現できるだけでなく、素子寿命の向上の観点からも積層構造は材料自身に安定性を加えるため好ましいとされている。例えば、電子輸送層兼発光層としてよく用いられる Alq₃ は酸化に弱く正孔が注入されると劣化してしまう^[65,66]。MEH-PPV を発光材料に用いた高分子単層 EL 素子の場合では、ITO 電極側より浸食した酸素や水が MEH-PPV を芳香族アルデヒドに酸化してしまうため励起子の消光効果、 π 共役の断絶などによる蛍光収率の低下や抵抗の増加、それに伴うジュール熱の発生とホットスポットによる金属電極とのショートなどにより素子寿命が短くなる^[67]。しかし、積層による多くの利点があるにも関わらず真空蒸着法により積層構造が容易な低分子材料に比べて高分子材料は多くの有機溶媒に対して溶解性を示すため、高分子層の上にスピンコート法などにより上部に製膜する際に下部の高分子層まで溶解してしまうので積層が困難であった。そのため、溶媒の溶解度差を利用する溶媒溶解度差法や下部の高分子膜を加熱することで焼き締め不溶化させる方法^[19,68]や陰電極側に製膜した高分子膜と陽電極に製膜した高分子膜を張り合わせるラミネート法^[69-71]や下部の高分子膜に架橋反応を起こす部位もしくは材料を混ぜ込み UV 照射により不溶性に変性させる方法^[72]などを行うしかなかったが、われわれの研究室が開発した ESDUS 法により下部の高分子層を溶解させることなく積層構造を構築させることに成功し、ITO/PEDOT:PSS/PFO/CN-PDHFV/LiF/Al において外部量子効率 0.7% を低電流領域から高電流領域にかけて実現し、低分子と同様に高分子においても積層構造による高効率化が可能となった^[73]。高分子材料による積層によるキャリアバランスの向上、高効率化などの有用性が実証できた次の目標は、いままで低分子積層型で実現されてきた RGB 積層による白色 EL 素子の作製および特定色の高効率である。本研究では、ESDUS 法による積層によりこれらを実現することを目標とする。また、同じ RGB 材料を用いて作製した異種高分子混合による高分

子単層 EL で得られた結果と知見を比較しながらまとめる。

材料には MEH-PPV、CN-PDHFV、PFO と PEDOT:PSS を用いた。それぞれ単独の単層 EL 素子で赤、緑、青に発光するこれらの発光性高分子材料を用いることでキャリアの結合および発光がどこで起きているかを EL スペクトルを観察することで知ることができる。また、ポリフルオレンの正孔移動度は $4.0 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ である。一方、MEH-PPV の正孔移動度は $1.0 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ と低いいため発光層である MEH-PPV 内で効率的なキャリアトラップおよびキャリアの再結合が起こるものと期待できる。また、MEH-PPV は LUMO が 5.1eV と高いため電子注入がされにくい。そこで、シアノ基の導入により電子受容性および電子輸送性の高い CN-PDHFV を用いることで有機層への電子注入をより容易にしている^[60]。また、ポリフルオレンは数十 nm の薄膜ではほぼ無色透明なため発光層から放出した光を取り出すのには好都合である。よって、PEDOT:PSS は正孔注入層、PFO は正孔輸送層兼電子ブロック層、MEH-PPV は発光層、CN-PDHFV は電子注入層兼電子輸送層として用いる。EL 素子の有機層の構造は、以下の通りである。陰電極には ITO を、陽電極には LiF(1.0nm)/Al(80nm) を用いている。

なお参照として上記の積層 (Layered B/R/G) のほかに、表 6.2 と図 6.14 に示す電子注入層兼電子輸送層の CN-PDHFV を挿入しないもの (Layered B/R)、正孔輸送層の PFO を挿入しないもの (Layered R/G)、発光層に CN-PDHFV (5%MEH-PPV ドーピング) のもの (Layered B/GdR)、有機層を混合したもの (Blend R5G20B75) も作製した。また、それぞれの素子について発光特性が正孔輸送層、発光層、電子輸送層の膜厚依存性を示すかを調べるため様々な膜厚で素子作製と評価を行った。

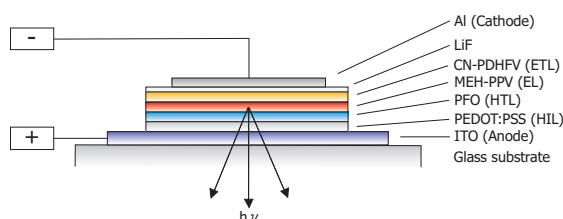
作製方法は、PEDOT:PSS および PFO はスピンコート法により製膜し、さらに上部の層についてはスピンコート法による積層が不可能なため ESDUS 法により積層を行った。また、プロセスによる相分離を回避するために ESDUS 法によりさまざまな混合比率で調整した溶液を製膜、素子作製と評価も行った。スピンコート法との比較を交えながら製膜プロセスの違いが発光特性にどのように影響するか興味深い。また、積層膜の蛍光スペクトルより ESDUS 法の積層は下部の高分子層を溶解すること無く積層しているのを確認した。発光特性の結果まとめを表 6.3 に示す。I-V-L は輝度が最大の時のそれぞれ値を、外部量子効率 Q は、最大値を取った。

表 6.2: 異種高分子積層および混合 EL 素子の有機層の構造

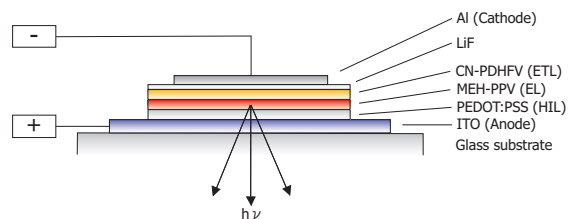
タイプ	有機層の構造
Layered B/R/G	PEDOT:PSS/PFO/MEH-PPV/CN-PDHFV
Layered B/R	PEDOT:PSS/PFO/MEH-PPV
Layered R/G	PEDOT:PSS/MEH-PPV/CN-PDHFV
Layered B/GdR	PEDOT:PSS/PFO/CN-PDHFV doped 5% MEH-PPV
Blend RGB	PEDOT:PSS/MEH-PPV & CN-PDHFV & PFO
Single R	PEDOT:PSS/MEH-PPV

表 6.3: 高分子積層および混合単層 EL 素子の発光特性

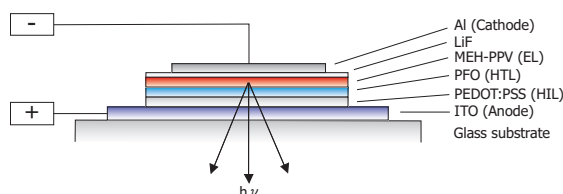
	V [V]	I [mA/cm ²]	L [cd/m ²]	Q [%]
Layered B/R/G	22.25	338.5	1204	0.77
Layered B/R	18.0	60.12	27.15	0.11
Layered R/G	9.75	175.7	477.4	0.48
Layered B/GdR	11.0	248.0	2665	1.15
Blend R5G20B75	24.5	152.5	452.3	1.20
Single R	7.0	382.5	305.2	0.06



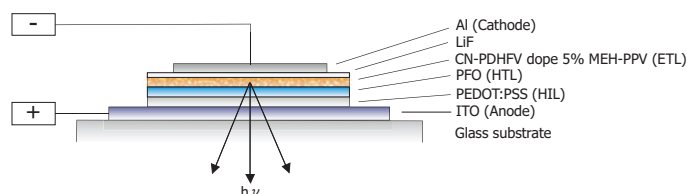
Layered B/R/G 型



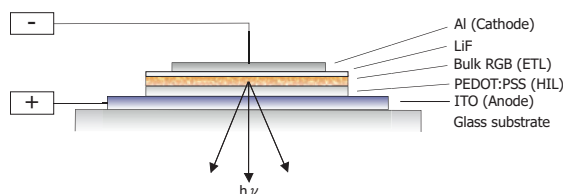
Layered R/G 型



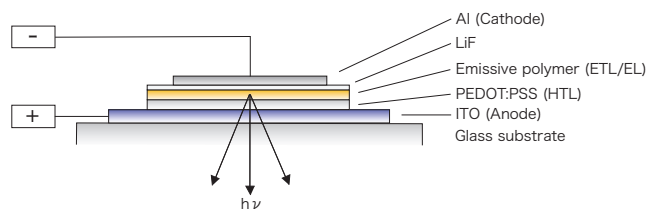
Layered B/R 型



Layered B/GdR 型



Blend RGB 型



Single R 型

図 6.14: 異種高分子混合および積層 EL 素子の素子構造

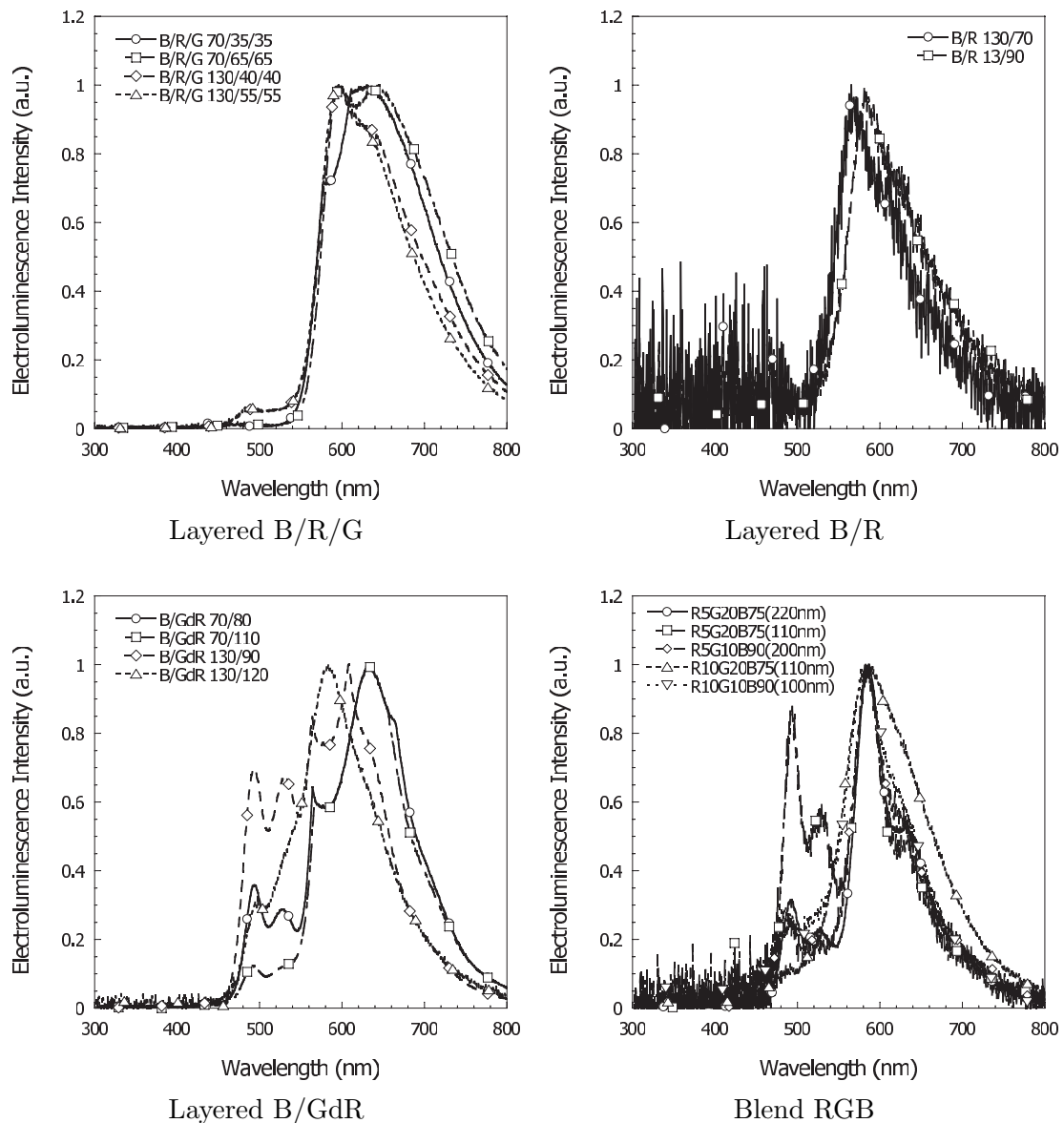


図 6.15: 作製した高分子多層 EL 素子の EL スペクトルの膜厚依存性 [左上: Layered B/R/G (○) 70nm/35nm/35nm、(□) 70nm/65nm/65nm、(◇) 130nm/40nm/40nm、(△) 130nm/55nm/55nm、右上: Layered B/R (○) 130nm/70nm、(□) 130nm/90nm、左下: Layered B/GdR (○) 70nm/80nm、(□) 70nm/110nm、(◇) 130nm/90nm、(△) 130nm/120nm、右下: Blend RGB (○) 220nm、(□) 110nm、(◇) 200nm、(△) 110nm、(▽) 100nm]

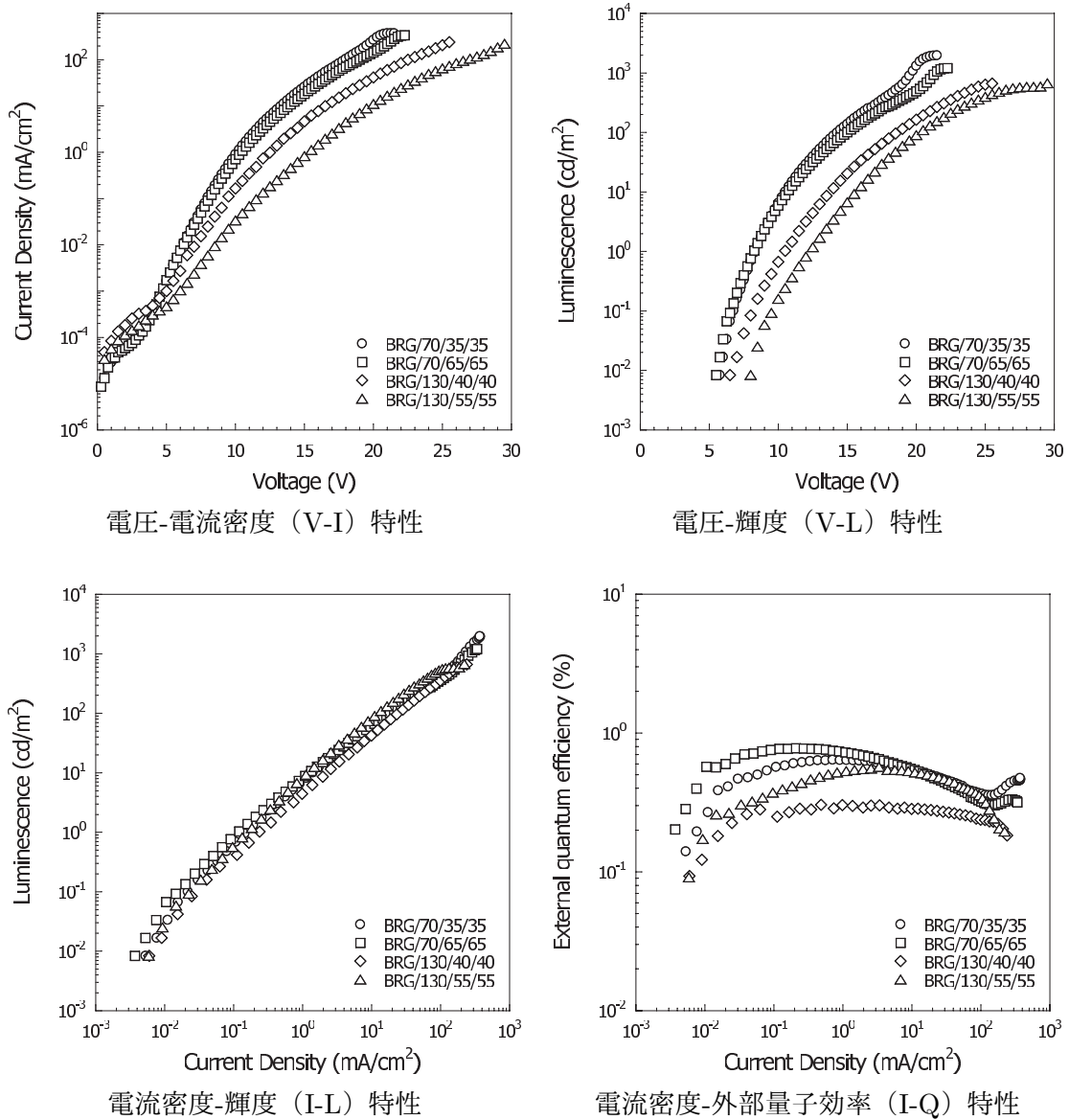


図 6.16: 高分子積層 EL 素子 (Layered B/R/G) の発光特性の膜厚依存性 [Layered B/R/G (○) 70nm/35nm/35nm、(□) 70nm/65nm/65nm、(◇) 130nm/40nm/40nm、(△) 130nm/55nm/55nm]

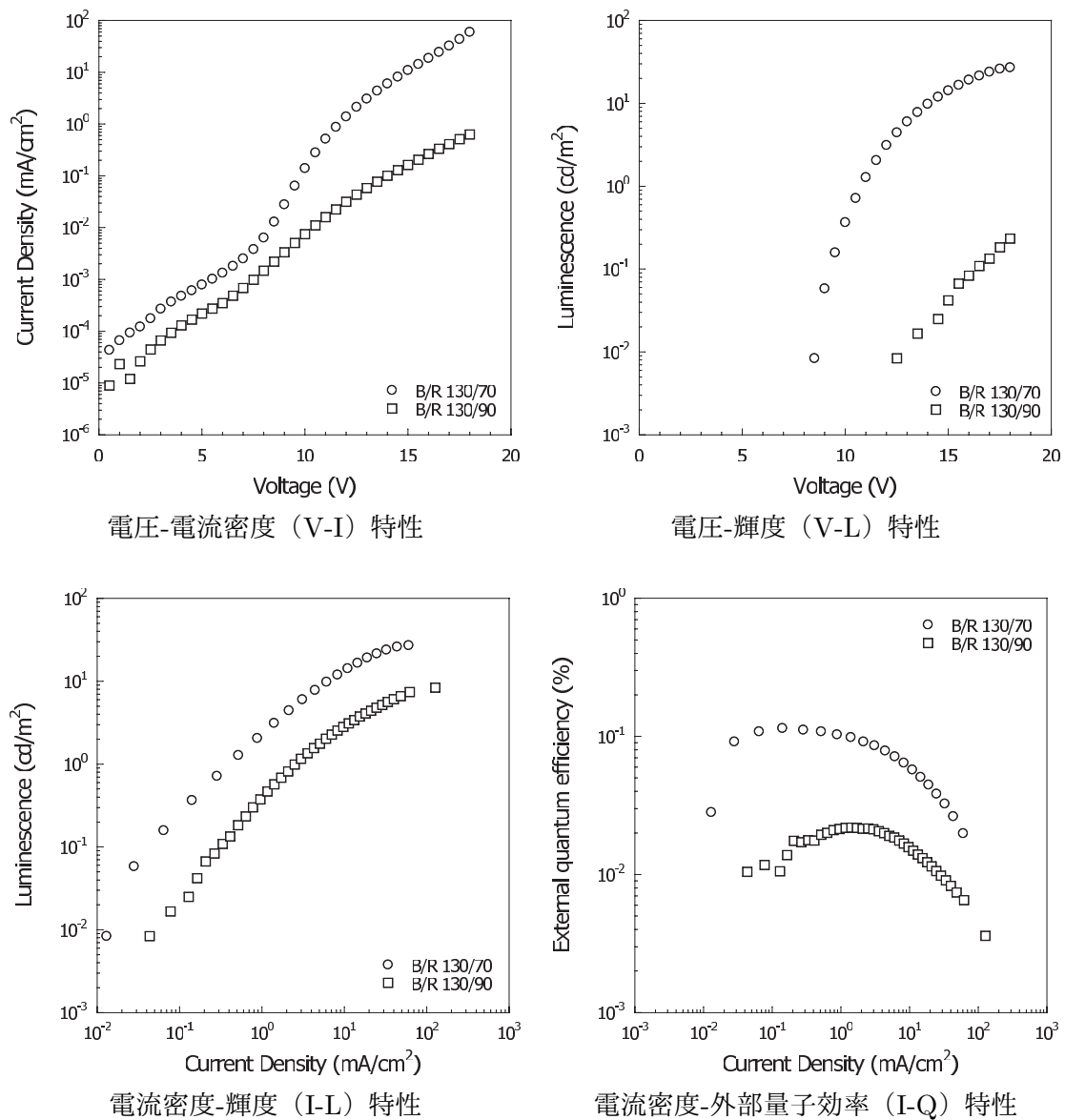


図 6.17: 高分子積層 EL 素子 (Layered B/R) の発光特性の膜厚依存性 [Layered B/R (○) 130nm/70nm、(□) 130nm/90nm]

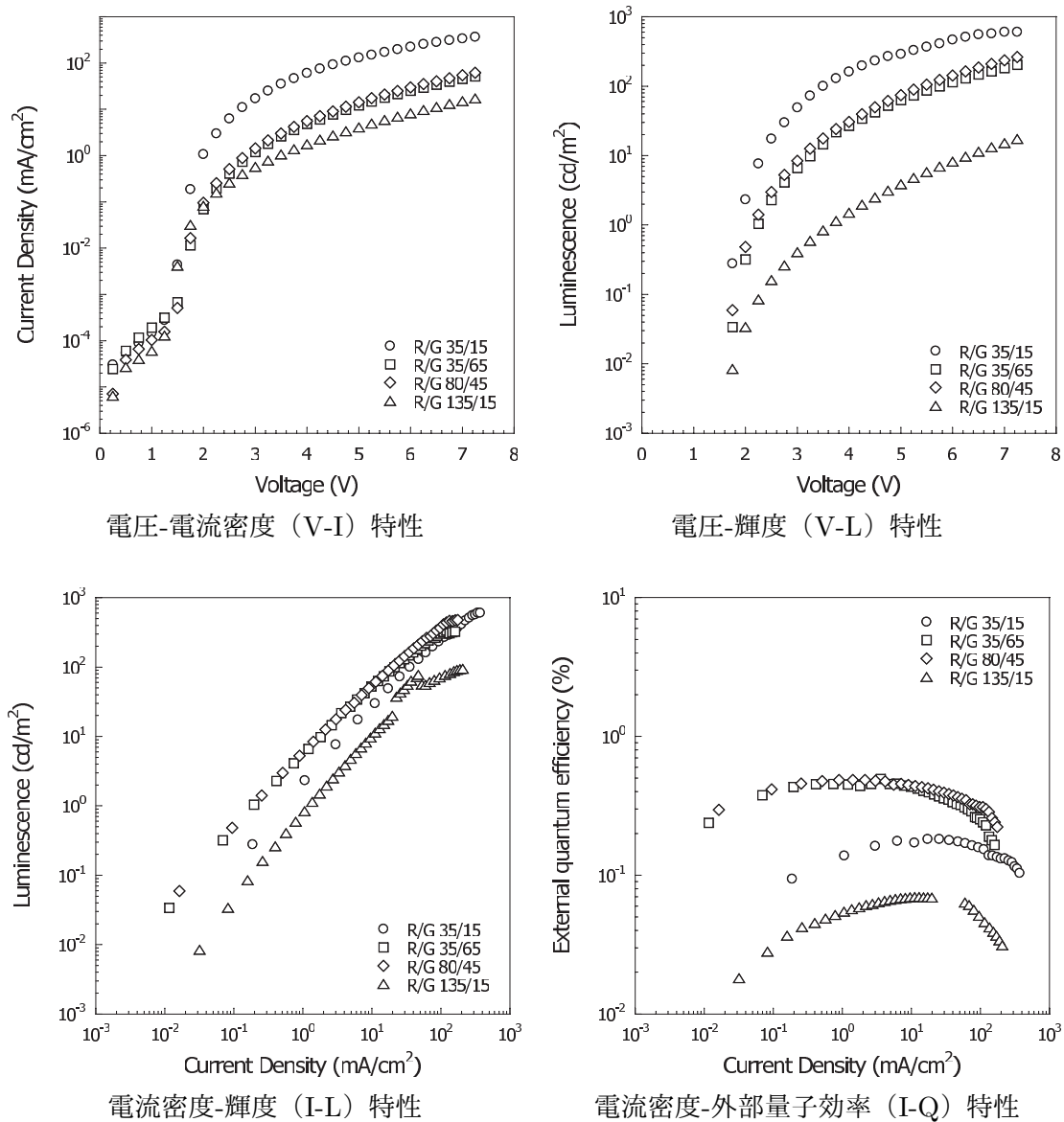


図 6.18: 高分子積層 EL 素子 (Layered R/G) の発光特性の膜厚依存性 [Layered R/G (○) 35nm/15nm、(□) 35nm/65nm、(◇) 80nm/45nm、(△) 135nm/15nm]

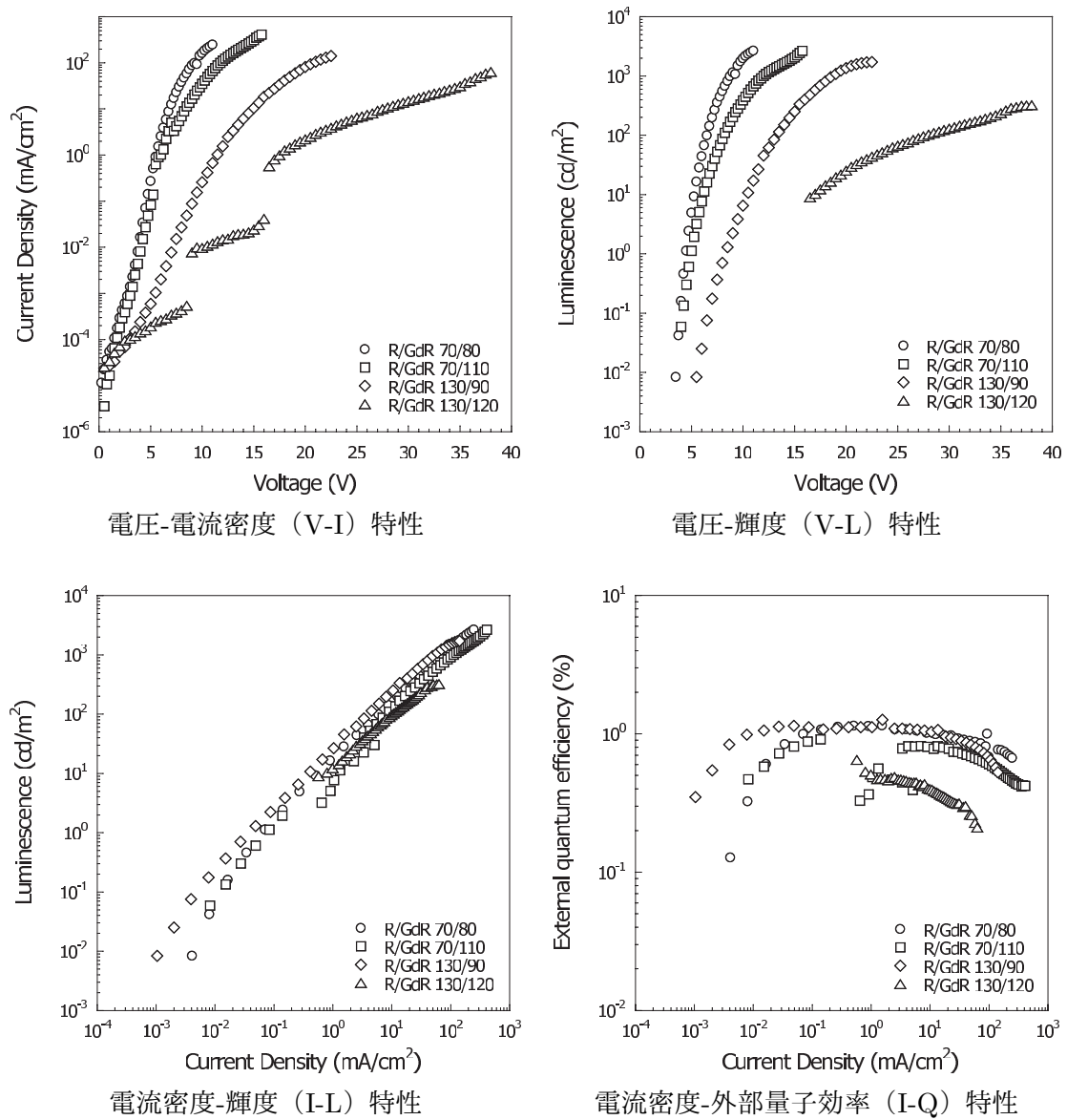


図 6.19: 高分子積層 EL 素子 (Layered B/G doped R) の発光特性の膜厚依存性 [Layered B/GdR (○) 70nm/80nm、(□) 70nm/110nm、(◇) 130nm/90nm、(△) 130nm/120nm]

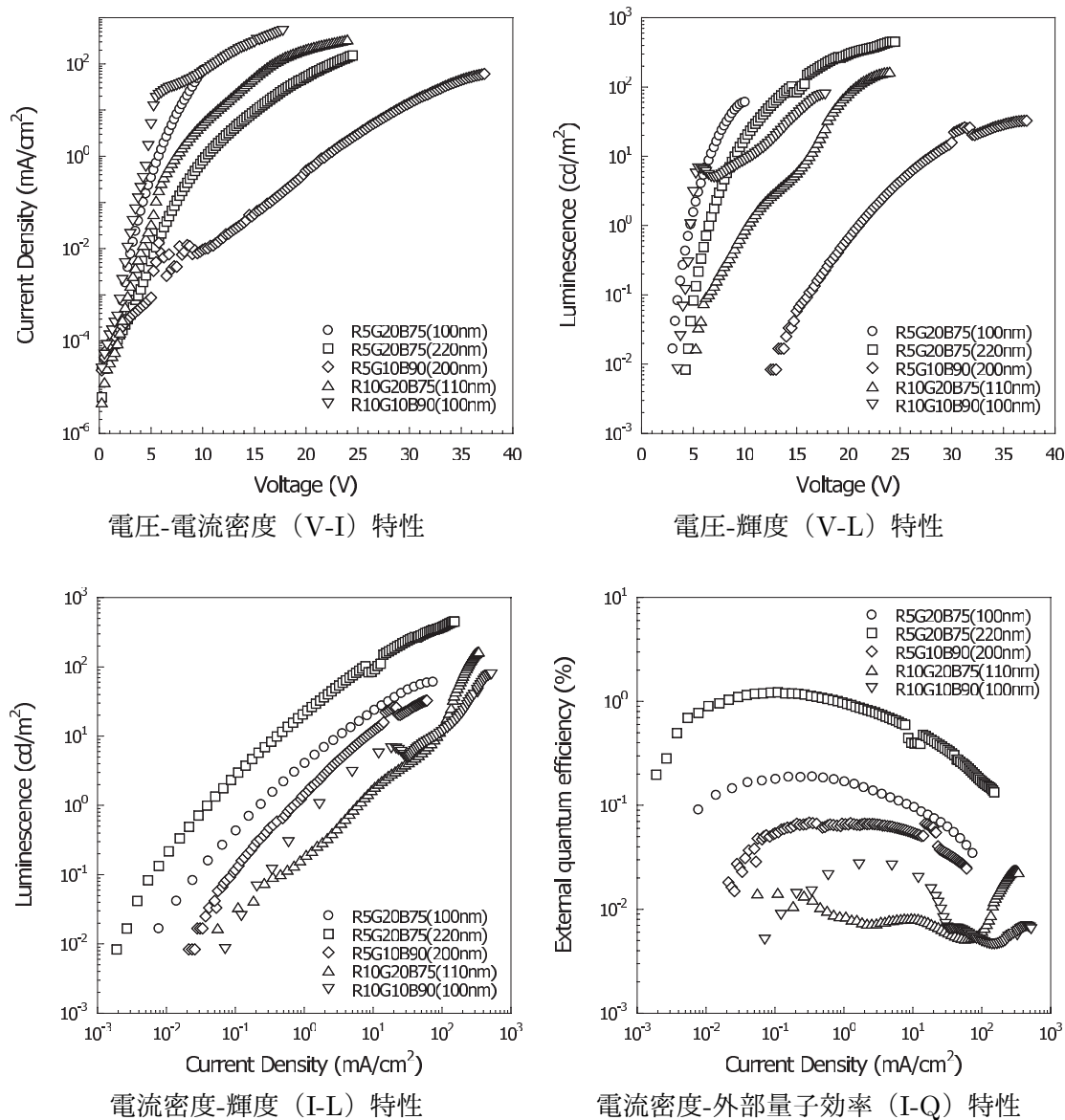


図 6.20: ESDUS 法による異種高分子混合単層 EL 素子 (ITO/PEDOT:PSS(50nm)/Blend RGB(Xnm)/LiF(1.0nm)/Al(80nm)) の発光特性の膜厚依存性 [Blend RGB (○) 220nm、(□) 110nm、(◇) 200nm、(△) 110nm、(▽) 100nm]

異種高分子積層膜の光学特性

積層が確実にに行われていることを調べるために積層膜の蛍光スペクトル、紫外-可視吸収スペクトルを測定した。測定には、UV-Vis-NIR 分光装置（UV-3150：島津製作所）と蛍光分光装置（Xe900,M300,S300：Edinburgh Instruments）を用いた。異種高分子積層 EL 素子においてプロセスの観点からもっとも重要なことは下部の高分子層を溶解すること無く界面を保ったまま積層が確実にに行われていることである。図 6.21 から R、G、B 固有の吸収スペクトルが確認できる。次に、図 6.22 よりスピコート法で作製した R5G10B75 の蛍光スペクトルから RGB の各材料が均一に混合すると励起子はエネルギーレベルの一番低い R に遷移し、蛍光発光が起こる。一方、ESUDS 法で積層した膜は下部の層を溶解することなく積層されているため、R、G、B 固有の蛍光発光スペクトルが確認できた。

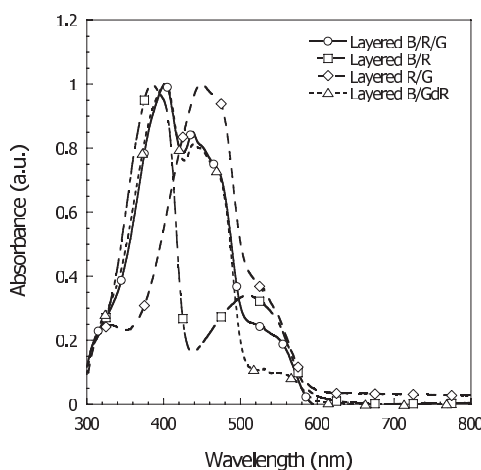


図 6.21: 異種高分子積層薄膜の紫外-可視吸収スペクトル

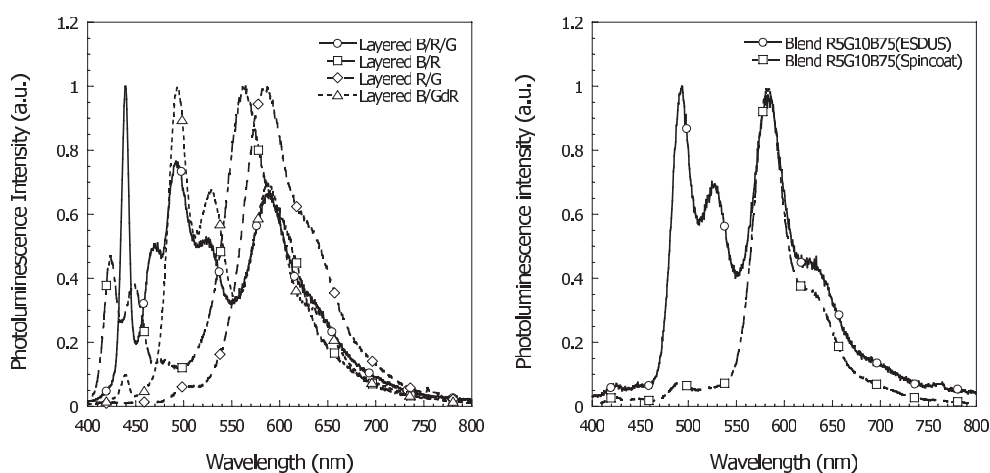


図 6.22: 高分子の積層構造および混合系薄膜の蛍光スペクトル（励起波長 $\lambda=380\text{nm}$ ）

6.5 まとめ

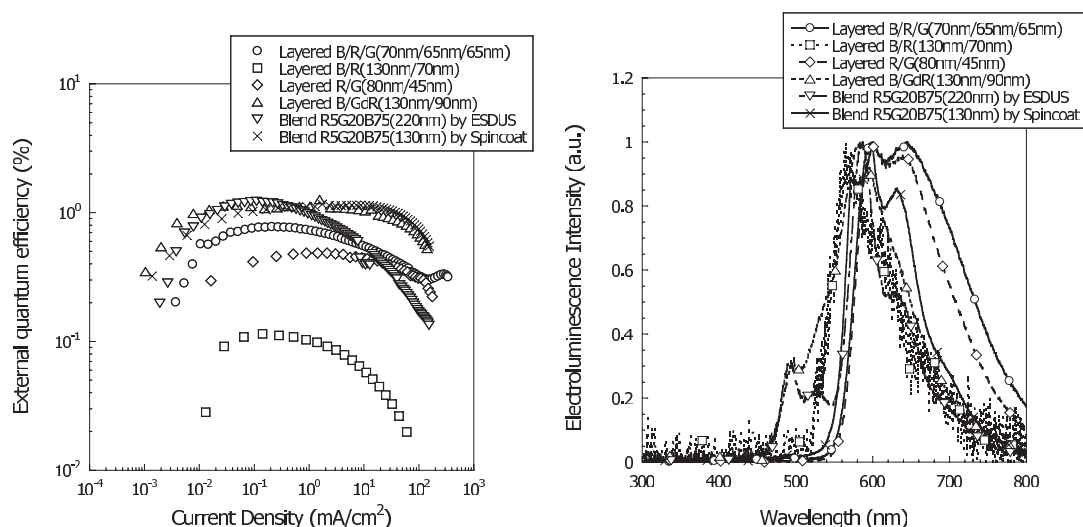


図 6.23: 異種高分子混合単層および積層の電流密度-外部量子効率特性と EL スペクトル

アシストドーピングによるカスケードエネルギー移動を利用した赤色発光効率の向上を目的とした RGB の混合系において、RGB を適切な混合比で混ぜ合わせることによって図 6.20 に示す発光特性向上が可能となった。特に、R5G20B75 においてはバルクヘテロにも関わらず低電流領域から高電流領域において外部量子効率 1% を保ち続けていたことから、RGB の混合により効率よくゲスト材料の R にカスケード型エネルギー移動が起こり発光に至ったものと考えられる。また、アシストドーパントとして用いた G により有機層内への電子注入が良くなりキャリアバランスが良くなったと考えられる。特に、R5G20B75 においてエネルギー移動は次の 3 つの過程を経て発光に至るものと考えられる。

1. ホスト分子である PFO 分子上で正孔と電子の再結合が起こり生成した励起子は、フェルスター機構により CN-PDHFV を経由して MEH-PPV へ移動し発光に至る。
2. アシストドーパントである CN-PDHFV 分子上で正孔と電子の再結合が起こり生成した励起子は、フェルスター機構により MEH-PPV へ移動し発光に至る。
3. ゲスト分子である MEH-PPV 上で直接正孔と電子の再結合が起こり生成した励起子がそのまま発光に至る。

B と R の混合型 (R5B95) では図 6.7 に示すように印可電圧が極端に大きくなっても電流密度と輝度が上がらないという結果になった。これは、B の吸収スペクトルと R の発光スペクトルの重なりがほとんどないことからフェルスター機構によるエネルギー移動がスムーズに起こらずにそれぞれのバルク内でキャリアがトラップされてしまい発光に寄与しなかったと考えられる。もしくは、B と R の電子注入エネルギー障壁が 1.3eV と高いために電子が注入されない内に正孔が対極に達してしまい発光に寄与しなかったと考えられる。一方、フェルスター機構によるエネルギー移動が滑らかに行われる G と R の混合型 (R5G95) では図 6.6 より閾値電圧も低く輝度の立ち上がりが早く低電圧で高輝度であっ

たが、電子注入が正孔注入よりも優勢になるためキャリアバランスが悪く、高電流領域では低電流領域と比較して外部量子効率 η_{ext} が1桁悪くなるという結果になった。また、いずれの混合型 EL 素子もゲスト分子がホスト分子中に分散し、濃度消光が抑えられるため単独材料のみによる単層 EL 素子 (R100) よりも発光特性が向上するという結果が得られた。

R5G20B75 において発光層の膜厚が 70nm と薄いとき、図 6.5 に示す G 特有の EL スペクトルピークがわずかながら観測された。これは、高分子材料の有機溶媒に対する相溶性など違いにより分子スケールで RGB の材料が均一に混ざり合わずにスピンコート法により製膜したとき、膜中で RGB のいずれかの材料が密度分布に偏りがあったためこのような現象が観測できたと推測される。このことから、製膜プロセスの全く異なる ESDUS 法により同じ配合率で調整した薄膜を EL 素子にした。ESDUS 法では、その製膜プロセスから材料の相溶性の問題から解消され、RGB の材料が均一に混合されるのを期待したが、結果はエネルギー移動は起こらず RGB それぞれ単独に発光現象が起こることが確認された。これは、ESDUS 法での製膜はポリマー微粒子が降り積もることで薄膜を形成することから、膜中で微粒子状態が維持されていることで分子間距離が大きくなり RGB の分子鎖上で形成された励起子はエネルギー移動が極端に起こりにくくなったためその分子鎖上でそのまま発光が起こったと考えられる。これは、ドーピングにより赤色を期待した Layered B/GdR についても同じことが言える。

機能別積層型 EL 素子である Layered B/R/G は、図 6.16 よりキャリアバランスの向上により低電流領域から高電流領域にかけて外部量子効率約 0.8% を実現した。また、Layered B/R/G における正孔輸送層の膜厚依存性より PFO の厚さが変化すると I-L 特性において膜厚依存性が見られなかったことから正孔輸送が PFO 内部で円滑に行われていることがわかった。PFO の正孔注入エネルギー障壁は 0.8eV と高く、これが律速になっていると考えられる。よって、より正孔注入障壁が低い正孔輸送材料として poly(3-methylthiophene) (PHT) や polyaniline (PA) などがあるが、これらをもちいることでさらなる特性向上が期待できるかもしれない。正孔輸送層を取り除いた Layered R/G では、図 6.18 に示すように低電流領域から高電流領域にかけて外部量子効率約 0.5% を保ち続けていることから MEH-PPV は正孔輸送層兼発光層として機能していることがわかった。しかし、電子注入障壁の高い PFO がいないため電子ブロッキングが Layered B/R/G の時ほど効率よく働いていないためキャリアトラッピングがうまく行われず外部量子効率が Layered B/R/G の時と比較して低くなった。一方、電子輸送兼注入層の CN-PDHFV を取り除いた Layered B/R では、発光層からの発光が確認されるものの電子注入障壁が高く電子が発光層と陽電極界面でトラップされて発光層への注入がほとんど起こらないためキャリアバランスが悪く、図 6.17 より外部量子効率は 0.1% に留まった。

高分子材料を用いた場合、混合型と積層型どちらが良いかという議論では混合型の方が I-V-L 特性も外部量子効率も良いという結果になった (図 6.23)。当初は、混合により積層型よりも正孔と電子の注入および輸送が不利になると考えていたが、実際には混合型では再結合発光中心が有機層全体に広く分布していることから光取り出し効率も良くなり、なおかつ高分子鎖が電荷パスとなり正孔と電子輸送にも有利であり、高分子鎖上で再結合し発現した励起子はフェルスター機構によるエネルギー移動により速やかに MEH-PPV 分子鎖へ移動し発光に至るものと考えられる。また、混合型 EL 素子では PFO と CN-PDHFV が MEH-PPV のバインダーポリマーとしても機能しておりこれにより MEH-PPV は適切

な分子間距離を保つことができ濃度消光が抑制されたのである。

混合型および積層型のそれぞれの EL スペクトルを比較したとき、積層型 (Layered B/R/G と Layered R/G) の EL ピークが著しく超波長側にシフトしている (図 6.23)。これは、図 6.24 に示す無障壁電荷再結合²によるものと考えられる^[74,75]。通常、積層型において発光層と電子輸送層にはエネルギー障壁があり正孔と電子はこの界面に蓄積し、エネルギー障壁を乗り越え発光層へ注入された正孔はそのまま電子と再結合し発光に至る。しかし、Friend らによると正孔輸送層に用いると低電流領域では界面に蓄積した正孔はエネルギー障壁の高さに関係なく異種分子間で電子との再結合によりエキシマーを形成し、吸熱的エネルギー移動によって励起子が生成し発光に至る。これを無障壁電荷再結合と呼ばれる。また、高電流領域ではこの無障壁電荷再結合過程による発光と熱励起によりエネルギー障壁を越えて起子を形成し発光が競合して起こるとされている。これにより、実際の発光層から予想されるエネルギーよりも低いエネルギーの光が観測される。今回の場合、Layered B/R/G と Layered R/G においてこの現象が確認できたことから MEH-PPV と CN-PDHFV の界面で無障壁電荷再結合による発光が起こっているものと考えられる。よって、再結合発光中心もこの界面に存在していることがわかった。異種分子間での励起子形成による無障壁電荷再結合は低分子積層 EL 素子でも報告されており平面性の高い異種材料を用いると界面で異種分子間の励起し生成が促進され無障壁電荷再結合が起こるとされている。今回用いた MEH-PPV と CN-PDHFV は同じ PPV 骨格を有しており、これによりスタッキングが起こり易かったと考えられる。このことによりスピンコート膜と ESDUS 膜の界面は無障壁電荷再結合が起こるほど密に近接してると考えられる。また、MEH-PPV と CN-PDHFV の混合系 (Blend R5G95) での EL スペクトルでは長波長シフトが観測されていないことから無障壁電荷再結合は異種材料を層状に重ねたときに界面で起こる特有の現象であると言える。

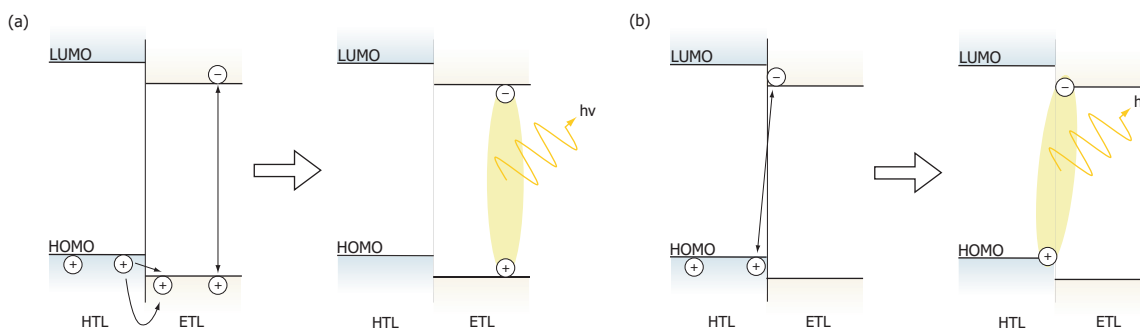


図 6.24: 積層型有機薄膜内での正孔と電子の再結合様式 (a) トンネリング/ショットキー熱励起による発光層への注入と再結合 (b) 静電気的な作用による無障壁電荷再結合

²Barrier-Free Electron-Hole Capture

7 総括

7.1 本研究のまとめ

ESDUS 法において RGB それぞれの発光材料について薄膜条件の模索を行い、最適条件を定めたことで表面粗さが数 nm の均一な膜を得ることができ、ESDUS 法により作製した高分子単層 EL 素子はスピコート法と同等の性能を示すに至った。また、シャドウマスクを用いて R と G の 2 色の高分子層をピクセル単位で塗り分ける手法を確立し、発光層を塗り分けた素子を作製し、ESDUS 法がフルカラーディスプレイを前提としたピクセル単位での塗り分けに有効な手段であることを実験的に示した。

また、発光特性の向上を目的とし異種高分子混合および積層による EL 素子作製を行った。ESDUS 法による高分子積層膜はその蛍光スペクトルより下部の高分子層を溶解せずに積層することが可能となった。高分子材料を機能別に正孔注入層：PEDOT:PSS、正孔輸送層：PFO、発光層：MEH-PPV、電子輸送兼注入層：CN-PDHFV としてもちいることで赤色発光材料である MEH-PPV を単独で用いるより、同じ膜厚において積層の方が外部量子効率が 22 倍にも向上した。また、MEH-PPV と CN-PDHFV の界面では図 7.1 に示す無障壁電荷再結合が起こっていることがわかった。

フェルスター機構によるカスケードエネルギー移動を目的とした RGB 混合素子では、赤色を示し、同じ膜厚において MEH-PPV を単独で用いるより外部量子効率が 19 倍に向上した。積層型では特に低電流領域において無障壁電荷再結合により発光特性が向上し、混合型においてはフェルスター機構によるカスケード型エネルギー移動により特性向上を実現した。これより高分子においても ESDUS 法による積層構造および混合単層構造が発光特性向上に有効であることがわかった。

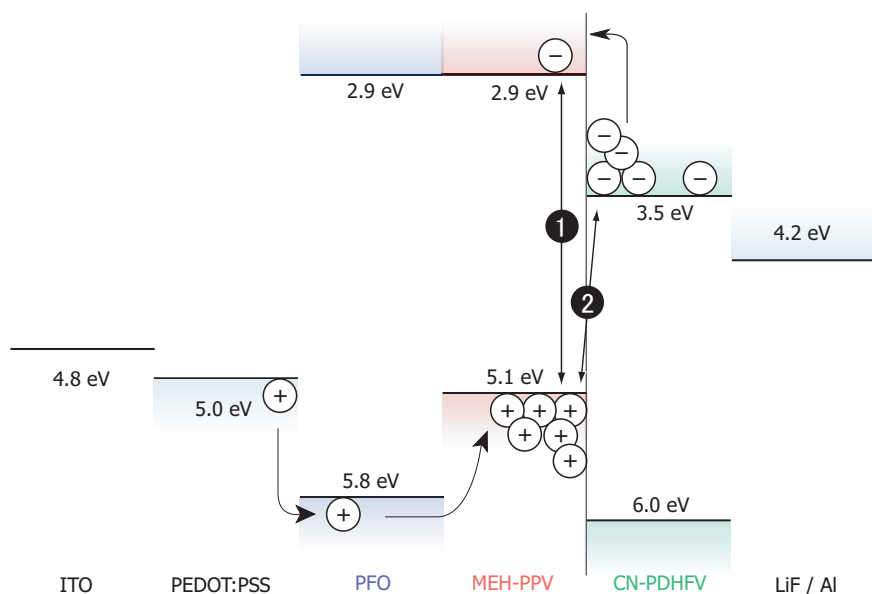


図 7.1: 積層型有機薄膜界面（MEH-PPV と CN-PDHFV）での正孔と電子の再結合様式 (1) トンネリング/ショットキー熱励起による発光層への注入と再結合、(2) 静電気的な作用による無障壁電荷再結合

7.2 今後の展望

ESDUS 法において解決すべき問題点

ESDUS 法による高分子単層 EL 素子がスピンコート法と同等の発光特性を示すことになり、また、高分子の積層が容易になったこと、 μm オーダーでの微細加工が容易になったことからこれらを複合的に用いた機能デバイスの開発や多層高分子 EL 素子による発光特性の向上などが望まれるが、依然として膜中の分子鎖の凝集状態を知るのに紫外-可視吸収スペクトルによる推測の域を脱しておらず、混合系においても定量的なデータが得られないなど解決すべき問題点は依然多い。膜中の分子状態を知る方法として走査型電子顕微鏡もしくは透過型電子顕微鏡で直接観察するか、X 線構造解析を用いるのが良いだろう。また、積層したときに下部の高分子膜を浸食していないか、完全なバルクヘテロジャンクションを形成しているかも不明である。このことについても切断面を観察する必要がある。

製膜手法として ESDUS 法の利点は難容性材料も製膜できるだけにとどまらず、有機 EL で理想とされているアモルファス膜の作製が可能であること、窒素雰囲気下で製膜を行うため大気中の酸素や水に材料が酸化される心配も無く、また溶媒に揮発性の高い THF を用いていることで溶媒除去のための加熱処理が必要でないなど本質的に優れた面が多い。しかし、低分子系のように昇華による高純度な薄膜が製膜できるわけではなく、また、製膜中に膜厚を定量することができないことや材料によって基板の温度を最適化しなければならないなどの問題もある。製膜中は窒素ガスを 120 L/min で流すために水晶振動子などを使えないため、工業的な利用のためには新たに膜厚を定量する方法を開発しなければならない。特に、高分子材料の多層を行う際においてこの実現の重要性は大きくなる。

ESDUS 法による新しい素子形態の指針

最近の有機 EL の傾向としてエネルギーレベルの制御や量子収率の向上、化学修飾などを目的として様々な材料を混合させる方法がある。例えば、polymer light-emitting cell (PLEC) は発光材料として MEH-PPV、電荷キャリア輸送材として poly(ethylene oxide) (PEO)、化学ドーピング材として lithium trifluoromethanesulfonate (LiCF_3SO_3) 発光キャリアとして正孔と電子を用いるのではなく陰イオン・陽イオンによって電荷キャリアとし電気化学的な機構によって発光を行う EL 素子である^[76,77]。PLEC は、化学ドーピングによって MEH-PPV が電気化学的に安定し素子寿命が長く光り取り出し効率が良く、また Anode、Cathode の概念が無いいため逆バイアスによる発光も可能であるなどの性質がある。このような系においては材料の分散が特性向上のひとつの要因になる。ESDUS 法では異種材料混合系ではその製膜プロセスの特徴から高い分散傾向があるためその性能を遺憾なく発揮できる。今後は、このような高分子+イオン材料に限らず高分子+高分子はもちろん高分子+低分子や有機物+無機物などさまざまな材料をさまざまな配合でナノ微粒子に代表されるような様々な形状で製膜を行う機会が増えるものと考えられる^[78,79]。

また、高分子材料による発光機構の解明も望まれる。高分子単層 EL では MEH-PPV を用いてキャリア再結合の温度依存を取ることで学術的な知見は得られている^[80] がキャリアバランスを制御した積層 EL についてのこれらの知見はまだ少ない。よって、高分子による発光機構の新たな見解を得るためにこれらが必要である。

ESDUS 法による有機 EL の高効率化の指針

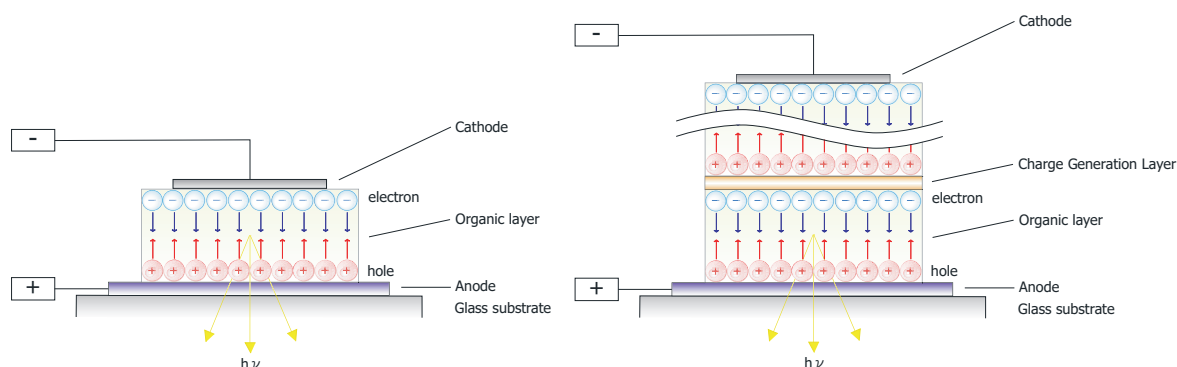


図 7.2: 有機 EL の動作機構（左：一般的な有機 EL、右：マルチフォトエミッション有機 EL 素子）

低分子材料を用いた高効率化を目的とした素子構造に HTL/EML/ETL を 1 つの発光ユニットとして発光ユニット間に電荷発生層 Charge Generation Layer (CGL) をはさみ直列に何層にも積層させる有機 EL 素子 (Anode/HTL/EML/ETL/CGL/HTL/EML/ETL/CGL....) がある。CGL には五酸化バナジウム V_2O_5 やアルカリ金属をドープした Alq_3 など正孔注入と電子注入の両方が可能なものが用いられる^[81]。この素子の特徴は有機層を何層にも重ねるため印可電圧が高くなるが、有機層を流れる電流は一定であるため重ねた発光ユニット分だけ効率が倍に向上するという。この素子は、図 7.2 に示すマルチフォトエミッション有機 EL 素子と呼ばれている。この素子は低分子系では実現されているが高分子系での報告はないため、フレキシブルな高効率マルチフォトエミッション有機 EL 素子を実現するためにも高分子材料のみを用いて作製することが望まれる。ESDUS 法では下部の高分子層を溶解することなく高分子膜の積層が可能であるので、これを実現できる素地がある。また、CGL に高分子材料を使ったものも報告されていないので、PLEC のように正孔注入と電子注入の両方が可能なものを用いると良い。

ESDUS 法による白色 EL 素子作製の指針

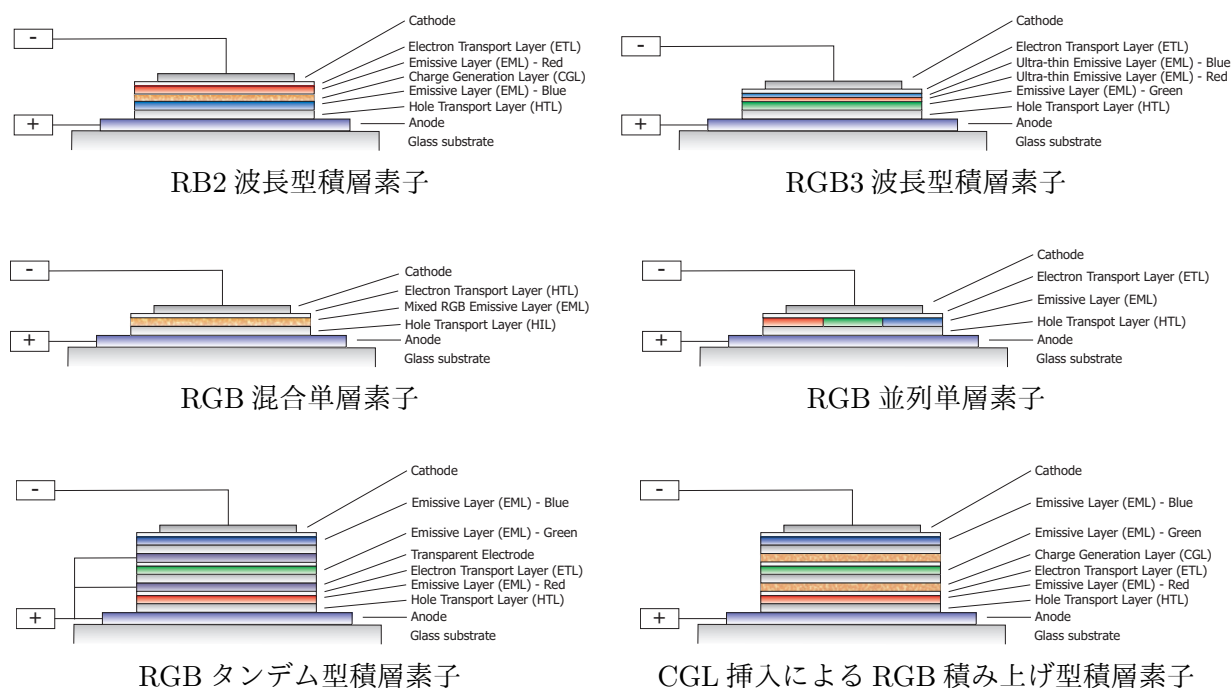


図 7.3: 高分子材料を用いた白色 EL 素子の構造の指針

白色有機 EL 素子を実現する方法としてさまざまな材料や素子構造、駆動方法が提案されている。なかでも、図 7.3 に示すような素子構造を変化させることにより白色を実現する方法は材料の汎用性の観点からも望ましい方法であると言える。現在、低分子系では積層構造により 2 波長型積層素子、3 波長型積層素子、タンデム型積層素子などが提案されている。また、高分子材料を用いた方法では分散型単層素子が最も用いられている。本研究でも RGB の発光材料による混合による白色発光素子の作製を試みたが、ESDUS 法ではその特有の製膜プロセスからナノ粒子が堆積したような構造を持つことから、膜全体を通じて RGB の材料が同じ比率で存在しているとは限らないため素子ごとに発光がまばらになるという現象があったため ESDUS 法により白色発光を得ることができなかったが、今後の検討次第では実現可能であるといえる。また、ESDUS 法の特徴である高分子層の塗り分けができるという利点を生かし、RGB 発光層を S×S(side by side) で塗り分けることにより白色を得るなどのアプローチもある。

参考文献

- [1] C.W.Tang, S.A.VanSlyke, *Appl.Phys.Lett*, **51**,913-915(1987)
- [2] 城戸淳二. 有機 EL のすべて. 日本実業出版, 2003.
- [3] 時任静士. 安達千波矢. 村田英幸. 有機 EL ディスプレイ. オーム社, 2005.
- [4] U.Mitsuchke, P.Bauerle, *J.Mater.Chem.*, **10**,1471-1507(2000)
- [5] P.E.Burrows, G.Gu, V.Bulovic, Z.Shen, S.R.Forrest, M.E.Thompson, *IEEE. Transac.*, **44**(8)1188
- [6] H.Kobayashi, S.Kanbe, S.Seki, H.Kigchi, M.Kimura, I.Yudasaka, S.Miyashita, T.Shimoda, C.R.Towns, J.H.Burroughes, R.H.Friend, *Synth.Metals.*, **111**,125-128(2000)
- [7] Y.D.Zhang, R.D.Hreha, G.E.Jabbour, B.Kippelen, N.Peyghambarian, S.R.Marder, *J.Mater.Chem.*, **2002**(12)1703-1708
- [8] 吉野勝美. 導電性高分子の基礎と応用. アイピーシー, 1980.
- [9] G.Yu, *Synth.Met.*, **80**143(1996)
- [10] Y.Zhang, J.Peng, W.Gao, K.Yang, Y.Cao, *Adv.Mater.*, **152**(2005)253-256
- [11] J.H.Burroughes, D.D.C.Bradley, A.R.Brown, R.N.Marks, K.Mackay, R.H.Friend, P.L.Burns, A.B.Holmes, *Nature* **347** (1990) 539.
- [12] R.H.Friend, R.W.Gymer, A.B.Holmes, J.H.Burroughes, R.N.Marks, C.Taliani, D.D.C.Bradley, D.A.Dos Santos, J.L.Bredas, M.Logdlund, W.R.Salaneck, *Nature*, **397**, 121(1999)
- [13] C.Soci, D.Moses, A.J.Heeger, *Synth.Metals.*, **153**,145-148(2005)
- [14] C.K.Chiang, C.R.Fincher, Jr.Y.W.Park, A.J.Heeger, H.Shirakawa, E.J.Louis, S.C.GauAlan, J.MacDiarmid, *Phys.Lett.*, **39**,1098(1982)
- [15] 白川英樹. 化学に魅せられて. 岩波新書, 2001.
- [16] S.R.Forrest, P.E.Burrows, Z.Shen, G.Gu, V.Bulovic, M.E.Thompson, *Synth. Metals.*, **91**(1997)9-13
- [17] Z.Shen, P.E.Burrows, V.Bulovic, S.R.Forrest, M.E.Thompson, *Science.*, **276**, 2009(1997)
- [18] C.H.Chen, H.F.Meng, *Appl.Phys.Lett.*, **86**(20)201102
- [19] C.C.Huang, H.F.Meng, G.K.Ho, C.H.Chen, C.S.Hsu, J.H.Huang, S.F.Horng, B.X.Chen, L.C.Chen, *Appl.Phys.Lett.*, **84**(7)1195

- [20] B.Chen, T.Cui, Y.Liu, K.Varahramyan, *Solid.State.Elec.*, **47**,841-847(2003)
- [21] T.R.Hebner, C.C.Wu, D.Marcy, M.H.Lu, J.C.Sturm, *Appl.Phys.Lett.*, **72**(5)519-521
- [22] B.J.Gans, P.C.Duineveld, U.S.Schubert, *Adv.Mater.*, **16**(3)203-213
- [23] D.A.Pardo, G.E.Jabbour, N.Peyghambarian, *Adv.Mater.*, **12**(17)1249-1252
- [24] J.Birnstock, J.Blassing, A.Hunze, M.Scheffel, M.Stobel, K.Heuser, G.Wittmann, J.Worle, A.Winnacker, *Appl.Phys.Lett.*, **78**(24)3905
- [25] C.Kim, P.E.Burrows, S.R.Forrest, *Science.*, **288**,831(2000)
- [26] C.Kim, S.R.Forrest, *Adv.Mater.*, **15**(6)541-545(2003)
- [27] J.Zaumseil, T.Someya, Z.Bao, Y.L.Loo, R.Cirelli, J.A.Rogers, *Appl.Phys.Lett.*, **82**(5)793-795
- [28] M.L.Renak, G.C.Bazan, D.Roitman, *Adv.Mater.*, **9**(5)392-394
- [29] C.D.Muller, A.Falcou, N.Reckefuss, M.Rojahn, V.Wiederhirn, P.Rudati, H.Frohne, O.Nuyken, H.Becker, K.Meerholz, *Nature*, **421**,829-833(2003)
- [30] M.Behl, J.Seekamp, S.Zankovych, C.M.S.Torres, R.Zentel, J.Ahopelto, *Adv.Mater.*, **14**(8)588-591
- [31] M.C.Gather, A.Kohnen, A.Falcou, H.Becker, K.Meerholz, *Adv.Mater.*, **17**,191-200(2007)
- [32] R.A.M.Hikmet, R.Thomassen, *Adv.Mater.*, **15**,115-117(2003)
- [33] D.G.Lidzey, M.Voigt, C.Gibeler, A.Buckley, J.Wright, K.Bohlen, J.Fieret, R.Allott, *Org.Elec.*, **6**,221-228(2005)
- [34] T.Echigo, S.Naka, H.Okada, H.Onnagawa, *Jpn.J.Appl.Phys.*, **41**,6219-6222(2002)
- [35] S.R.Forrest, *Nature*, **428**,911-918(2004)
- [36] I.Mcculloch, *Nature.Mater*, **4**,583-584(2005)
- [37] J.S.Wilson, A.S.Dhoot, A.J.A.B.Seeley, M.S.Khan, A.Kohler, R.H.Friend, *Nature*, **413**,828-831(2001)
- [38] M.Wohlgenannt, K.Tandon, S.Mazumdar, S.Ramasesha, A.V.Vardeny, *Nature*, **409**,494-497(2001)
- [39] A.Dodabalapur, L.J.Rothberg, T.M.Miller, *Appl.Phys.Lett.*, **65**(18)2308
- [40] T.Tsutsui, M.Yahiro, H.Yokogawa, K.Kawano, M.Yokoyama, *Adv.Mater.*, **13**(15)1149-1152

- [41] A.Wakamiya, D.Yamazaki, T.Nishinaga, T.Kitagawa, K.Komatsu, *J.Org.Chem.*, **68**(2003)8305
- [42] T.Nishinaga, A.Wakamiya, D.Yamazaki, K.Komatsu, *J.Am.Chem.Soc.*, **126**(2004)3163
- [43] A.Elschner, F.Bruder, H.W.Heuer, A.Karbach, S.Kirehmeyer, S.Thurm, R.Wehrmann, *Synth.Metals.*, **111-112**,139-143(2000)
- [44] K.M.Vaeth, J.Dicillo, *OrganicLight – emittingdiode.*, 2715-2725
- [45] M.Yan, L.J.Rothberg, F.Papadimitrakopoulos, M.E.Galvin, T.M.Miller, *Phys.Rev.Lett.*, **73**(5)744-747
- [46] H.Antoniadis, L.J.Rothberg, F.Paradimirakopoulos, M.Yan, M.E.Galvin, M.A.Abkowitz, *Phys.Rev.B.*, **50**(20)14911-14915
- [47] R.Jakubiak, C.J.Collison, W.C.Wan, L.J.Rothberg, B.R.Hsieh, *J.Phys.Cem.A.*, **103**,2394-2398(1999)
- [48] A.R.Indio, H.C.Chieu, W.Fann, Y.S.Huang, U.S.Jeng, C.H.Hsu, K.Y.Peng, S.A.Chen, *Synth.Metals.*, **139**(2003)581-584
- [49] G.He, Y.Li, J.Liu, Y.Yang, *Appl.Phys.Lett.*, **80**(22)4247
- [50] Y.Hamada, H.Kanno, T.Tsujioka, H.Takahashi, T.Usuki, *Appl.Phys.Lett.*, **75**(12)1682
- [51] X.Gong, S.Wang, D.Moses, G.C.Bazan, A.J.Heeger, *Adv.Mater.*, **2005**(17)2053-2058
- [52] W.Brutting, S.Berleb, G.Egerer, M.Schwoerer, R.Wehrmann, A.Elshner, *Synth.Metals.*, **91**,325-327(1997)
- [53] B.W.D’Andrade, R.J.Holmes, S.R.Forrest, *Adv.Mater.*, **16**,624-628(2004)
- [54] F.Shen, F.He, D.Lu, Z.Xie, W.Xie, Y.Ma, B.Hu, *Semicond.Sci.Technol.*, **21**,L16-L19(2006)
- [55] Q.Xu, J.Ouyang, Y.Yang, T.Ito, J.Kido, *Appl.Phys.Lett.*, **83**(23)4695
- [56] K.Fujita, T.Ishikawa, T.Tsutsui, *Jpn.J.Appl.Phys*, **41**(2002)L1-L3
- [57] T.Ishikawa, K.Fujita, T.Tsutsui, *Jpn.J.Appl.Phys*, **44**(2005)6292
- [58] J.Huang, G.Li, E.Wu, Q.Xu, Y.Yang, *Adv.Mater.*, **18**,114-117(2006)
- [59] J.Liu, Y.Shi, Y.Yang, *Appl.Phys.Lett.*, **79**(5)578

- [60] Y.Jin, J.Ju, J.Kim, S.Lee, J.Y.Kim, S.H.Park, S.M.Son, S.H.Jin, K.Lee, H.Suh, *Macromolecules*, **36**,6970-6975(2003)
- [61] C.Adachi, T.Tsutsui, S.Saito, *Appl.Phys.Lett.*, **57**(6)531
- [62] K.Book, H.Bassler, V.R.Nikitenko, A.Elschner, *Synth.Metals.*, **111-112**,263-267(2000)
- [63] T.Sano, C.S.Tuna, R.E.Martin, B.S.Chuah, B.Holmes, *Synth.Metals.*, **121**,1701-1702(2001)
- [64] K.Book, V.R.Nikitenko, H.Bassler, A.Elschner, *Synth.Metals.*, **122**,1355-139(2001)
- [65] H.Aziz, Z.D.Popovic, N.X.Hu, A.M.Hor, G.Xu, *Science.*, **283**,1900(1999)
- [66] J.McElvain, H.Antoniadis, M.R.Hueschen, J.N.Miller, D.M.Roitman, R.L.Moon, *J.Appl.Phys.*, **80**(10)6002
- [67] J.C.Scott, J.H.Kaufman, P.J.Brock, R.DiPietro, J.Salem, J.A.Goitia, *J.Appl.Phys.*, **79**(5)2745
- [68] Y.Hong, J.Kanicki, *IEEE.Transac.*, **20**(4)0018(2004)
- [69] T.F.Guo, S.Pyo, S.C.Chang, Y.Yang, *Adv.Func.Mater.*, **11**,339-343(2006)
- [70] M.Granstrom, K.Petritsch, A.C.Arias, A.Lux, M.R.Andersson, R.H.Friend, *Nature*, **395**,257-230(1998)
- [71] D.J.Pinner, N.Tessler, R.H.Friend, *Synth.Metals.*, **102**,1108-1109(1999)
- [72] J.Li, T.Sano, Y.Hirayama, T.Tomita, H.Fuji, K.Wakisaka, *J.Appl.Phys.*, **100**, 034506(2006)
- [73] M.Shakutsui, K.Fujita, T.Tsutsui, *Jpn.J.Appl.Phys*, **45**(30)790-792
- [74] A.C.Morteani, P.K.H.Ho, R.H.Friend, C.Silvia, *Appl.Phys.Lett.*, **86**(16)3501
- [75] A.C.Morteani, A.S.Dhoot, J.S.Kim, C.Silva, N.C.Greenham, C.Murphy, E.Moons, S.Cina, J.H.Burroughes, R.H.Friend, *Adv.Mater.*, **15**(20)1708-1712
- [76] Q.Pei, Y.Yang, G.Yu, C.Zhang, A.J.Heeger, *J.Am.Chem.Soc.*, **1996**(118)3922
- [77] Q.Pei, G.Yu, C.Zhang, Y.Yang, A.J.Heeger, *Science.*, **1995**(269)1086
- [78] F.Hide, P.Kozodoy, S.P.DenBaars, A.J.Heeger, *Appl.Phys.Lett.*, **70**(20)2664
- [79] T.Kietzke, D.Neher, K.Landfester, R.Montenegro, R.Guntner, U.Scherf, *Nature. Mater.*, **2**,408-412(2003)

- [80] L.Bozano, S.E.Tuttle, S.A.Carter, P.J.Brock, *Appl.Phys.Lett.*, **73**(26)3911
- [81] T.Tsutsui, M.Terai, *Appl.Phys.Lett.*, **84**(3)440-4442

第 2 章

有機薄膜太陽電池の活性層制御に関する研究

目 次

1	緒言	95
1.1	本研究の背景	95
1.2	再生可能エネルギーの普及に向けた政策	95
1.3	太陽光発電のメリット・デメリット	97
1.4	太陽光発電に普及するために必要な政策・技術について	97
2	有機薄膜太陽電池について	99
2.1	太陽電池業界における有機薄膜太陽電池の現状	99
2.2	有機薄膜太陽電池の発電機構	100
2.3	変換効率向上を目指す上で必要な素子構造	101
2.4	研究の目的	104
2.5	本研究で用いる有機薄膜太陽電池の材料	104
2.6	有機薄膜太陽電池の作製方法	108
3	太陽電池の評価方法	111
4	ESDUS 法による素子作製と評価	114
4.1	はじめに	114
4.2	ESDUS 法を用いた発電層の組成制御	115
4.3	ESDUS 法を用いた基板温度制御を行なった素子の検討	117
4.4	ESDUS 法を用いた積層化および多接合の検討	120
5	室内向け有機薄膜太陽電池の開発と展開	124
5.1	OPV モジュールの作製方法	125
5.2	室内光下での発電特性を評価する測定系について	126
5.3	OPV の発電特性について	127
5.4	OPV の部分遮光について	131
5.5	OPV の耐久性について	132
5.6	OPV 動作時の環境温度の影響について	134
5.7	OPV の特徴を活かした新しい用途開発	136
5.7.1	モバイル端末への用途開発	136
5.7.2	IoT/ワイヤレスセンサネットワークへの用途開発	138
5.7.3	照度センサとしての応用	140
6	まとめ	141

1 緒言

1.1 本研究の背景

東日本大震災での福島原発事故から日本のエネルギー事情は大きく変化した。国内のすべての原発が停止したことに伴い、割高な化石燃料を輸入・消費する火力発電の利用が増えたため国内の電気料金は震災前と比較して1日あたり約100億円の負担増となり、電気料金の値上げとなって国民の生活を圧迫している。

今後、エネルギー保障の観点から国内で自給自足可能な太陽光・風力などの再生可能エネルギーでエネルギー需給を賄うのが理想的であり、この普及のために震災以前から政府の政策が講じられている。しかし、再生可能エネルギーの中で最も有望とされている太陽光発電でも国内全発電量に対する割合は2012年現在、僅か1.6%に留まっている。

震災以前の2010年度の統計では、電源別発電電力量10064億kWhの29%が原子力発電で賄われており、化石燃料を使用する天然ガス・石炭・石油による火力発電は62%となっている^[1]。これが、2011年度には、電源別発電電力量9550億kWhの11%が原子力発電で火力発電は79%と化石燃料への依存度が増えている。

国内で燃料の調達ที่難しい原子力および火力の依存を抑えるためには、国内で自給自足可能な太陽光や風力を利用した再生可能エネルギーによる発電の比率を上げるか、発電量そのものを抑えるために、消費電力の少ないLED照明や炭化ケイ素SiCを用いた電力損失を抑えるパワー半導体などの省エネ技術を同時に普及させるのが望ましい。

1.2 再生可能エネルギーの普及に向けた政策

再生可能エネルギーには、太陽光発電以外にも風力・水力・地熱・バイオマスなどがある。日本国内においては年間を通して安定した強風が得られる場所が沿岸部もしくは洋上に限られるため広く普及していない。また、ヨーロッパやアメリカ・ブラジルで普及しているバイオマスについても、日本国内のカロリーベースの食品自給率は先進国の中でも39%（カナダは223%）と最低水準であるため、バイオマス燃料のための農業生産より国内の食品自給率を向上させる必要がある。また、日本の場合、農地面積が減少して農業者の高齢化によりさらに米の生産量が減少し、農林水産業就業者も大幅に減少している。日本の農家は北海道を除くと1.7haと小規模農家が多数であり、バイオマス燃料向けの大量作付けが難しいのが現状である。しかし、近年緩やかではあるが農家の大規模化が進んでいる。

一方、太陽光発電は発電で二酸化炭素を出さない、地域分散型で輸送ロスが少ない、システムの安定性が高いといった利点があるため、一般家庭を含めた様々な場所で比較的容易に設置できる。しかし、当初よりシステムが高価であり、一般家庭等への普及が進まなかったため政府より普及促進のための政策と導入目標が掲げられている。年代別に纏めると、

- 2007 年 12 月 30 日、福田内閣の政府発表では「2030 年までに全世帯の 3 割に太陽光パネル設置」＝ 1400 万戸。現状では 40 万戸（2GWp）。2030 年には約 40 倍（80GWp）に。
- 2009 年夏 麻生内閣の政府発表では、「地球温暖化の対策として炭酸ガスを現状から 15 %削減」太陽光発電は 2020 年に約 20 倍（40GWp）。2030 年に約 40 倍に。
- 2011 年 5 月 25 日、菅内閣の G8 での発言「2020 年頃までに約 1000 万戸に太陽光パネルを設置」この普及のため再生可能エネルギー源（太陽光、風力、水力、地熱、バイオマス）を用いて発電された電気を国が定める固定価格で一定の期間電気事業者を買取を義務づける固定価格買取制度が 2012 年 7 月 1 日にスタートした。

直近の菅内閣の導入目標を見ると、現在までに約 20 年かけて導入した戸建は約 87.5 万戸と推定される。1000 万戸を 2020 年までに実現しようとする場合、わずか 9 年で現在の導入累積値の 11.5 倍もの導入が必要になる。そのため、年平均 101 万戸への導入が必要になる。2012 年の住宅着工件数 88.3 万戸（戸建・アパート・マンション）^[2] であるので、新築住宅すべてに太陽光発電を導入したとしても不十分であり、相応の不足分を工場の屋根やメガソーラーなどで補う必要があることがわかる。

事実、固定価格買取制度導入後の平成 24 年 7 月から平成 25 年 10 月末までの 16 ヶ月間の太陽光発電による発電量が 566.6 万 kW^[3,4]（年間換算で 425 万 kW すなわち 4.2GW）に留まっている。その内、太陽光（住宅）が 183.9kW、太陽光（非住宅）が 382.7kW であり、太陽光発電設備の件数に関しては、住宅用 50 万件、非住宅用 20 万件（非住宅用のうち 1MW 以上のもの 3060 件）となっている。実際の発電量と発電設備の数値を照らし合わせると、メガソーラーなどの非住宅地での大規模な発電がここ 2 年で急増していることがわかる。2020 年までの導入目標を実現するためには年間あたりの発電量を 9.5 倍にしなければならないが、経済産業省の報告では 1MW 以上のメガソーラーの建設が遅れているため、稼働したものは出力ベースで認定数の 1 割に満たないとしている。すなわち、今後も固定価格買取制度以降のペースでメガソーラーでの建設が進んで、フル稼働になれば 2020 年に 40GWp という数値は実現可能となる。

例えば、国内の基幹電力である原子力発電所（55 基）の発電量は 49GW であるので、2020 年頃には太陽光があたる日中には原子力発電に相当する発電量を太陽光発電で賄うことが可能である。

1.3 太陽光発電のメリット・デメリット

再生エネルギー普及のための固定価格買取制度が始まってから、現在までに買い取られている再生エネルギーの9割が太陽光発電となっている。太陽光発電は地上に無尽蔵に存在する太陽光をエネルギー源とし、動力部や発熱部がないためシステムの安定性が高い。また、電力需給の逼迫する夏期昼間に最も効率良く発電するため、電力の需給が集中し一時的に火力もしくは原子力の使用を抑制することができる点で優れている。また、一般家庭に置いても他の発電方式と異なり新規に設置場所を確保する必要がなく、屋根に載せるだけであるため立地条件の制約を受けずに簡単に設置できる点で優れている。発電した電力は、発電した家庭もしくは地域で消費されるため、地域分散型で輸送ロスが少ないのが利点である。

しかし、一般家庭への普及は進んでおらず日本の総発電量の2010年現在0.4% (3.5GWp) に満たない。これは、太陽光発電システムの価格が1kWpあたり60万円と高価であることが導入の障壁となっている。また、日照条件により昼夜天候に左右され、設備稼働率14-15%でしかない。出力変動が大きく特にメガソーラーなどは大量の系統接続に課題を抱えおり、メガソーラーが設置後に電力会社に売電を拒否される事例がある。

一方、天候に左右されず24時間稼働可能な原子力発電所の設備利用率は震災以前は59.7～71.9% (2003-2010年実績) と高い利用率がある。

政府の普及政策により、2020年には日中の発電量ピークでは原子力発電に匹敵する発電量が確保できる見通しであるが、太陽光発電は日中の晴天時しか発電できないという根本的な課題は今後も変わらないため、設備稼働率を上げることはできない。2020年には宇宙に打ち上げた巨大太陽光パネルで発電したエネルギーをワイヤレス送電する技術が小規模で始まる予定である。宇宙で太陽光発電することで昼夜天候に無関係の安定した大規模自然エネルギーとして利用可能な将来の発電システムとして期待されている。現状ではワイヤレス送電等の技術の目処が立っていないのが現状である。

1.4 太陽光発電に普及するために必要な政策・技術について

太陽光発電の稼働率は原子力発電の稼働率と比較し4分の1しかないので、十分な発電総量を確保するには太陽光パネルの設置面積を増やすか、発電効率を向上するしかない。しかし、現在太陽光発電として最も使用されている単結晶シリコン太陽電池はすでに理論限界効率の25%近くまで発電効率が上がっているため、今後これ以上の発電効率向上を目指すのは難しい。単結晶シリコン太陽電池以外の高効率な太陽電池としては変換効率40%のIII-V族化合物太陽電池が挙げられるが、高コストであるため宇宙衛星用途等に限定されている。したがって、パネル設置面積を政府政策目標のさらに4倍の設置面積を目指す必要がある。今後、メガソーラーや屋根以外にも設置可能な軽量フレキシブル薄膜太陽電池^[5]の登場でいままで設置が難しかったビル外壁や高速道路や鉄道の防音壁など様々な場所でさらに設置面積を増やすことは可能であると考えられる。

残りの課題としては、昼間にしか発電できない電力をどのようにして貯蔵し、夜間等に使用できるかが問題である。2012年よりスマートハウスという家庭の屋根で発電した電力をリチウムイオン蓄電池に蓄え、夜間に使用するシステムがパナソニックなどから4kWh

から 5kWh（一般的な家庭の夜間 2 日分の電力量）を蓄える蓄電池システム一式で 200 万円で販売されるようになった。この蓄電システムを利用することで、単に昼間発電した電気を夜間に使用できるようになるだけでなく、停電や災害の場合でも安定して家庭内の電力を賄えるようになるという点で優れている。

同じく 2012 年に、日産自動車より電気自動車の駆動用リチウムイオンバッテリーを蓄電池として使用するスマートハウスが提案されている。太陽光発電と燃料電池のダブル発電機能を搭載した住宅と同社の電気自動車の駆動用リチウムイオンバッテリー（蓄電能力：24kWh、一般家庭の約 2 日分の日常使用電力）を住宅の電力源とするシステムを組み合わせることで、天候や災害に左右されず、安定して自家発電できるという。

このように一般家庭向けでは太陽光発電で得た電力を蓄電・分散して使用できるようになっている。この蓄電・分散システムは工場等の非住宅屋根向けやメガソーラー等でも今後、一般家庭向けと同様に普及すると考えられる。

2.2 有機薄膜太陽電池の発電機構

有機薄膜太陽電池は他のシリコンや無機系の太陽電池と比較し、活性層に用いる有機物が基本的にはノンドープの絶縁物であり、キャリア移動度も非常に低いことから特異的な発電機構を持つ^[8]。有機薄膜太陽電池の原型となる素子構造は、有機 EL と同時期の 1986 年に同じく Kodak の Tang らが蒸着法を用いて銅フタロシアニン CuPc とペリレンジイミド誘導体 PTCBI をヘテロ接合で変換効率 0.95% が達成されたのが初めである^[9]。デバイス構造は、ITO/CuPc(25nm)/PTCBI(45nm)/Ag である (図 2.2)。現在では活性層を塗布形成できかつ多数の pn 接合界面を持つバルクヘテロ接合型の有機薄膜太陽電池で発電効率 10% 以上を実現しておりこれが主流となっている。発電層にドナー型高分子とアクセプター型フラーレン誘導体を用いる塗布型の有機薄膜太陽電池の場合、材料を有機溶剤に溶解し、スピンコート法などを用いて製膜される。この混合膜はドナー型およびアクセプター型の材料がそれぞれマクロ相分離を形成しており、pn 接合界面を形成している。この活性層は外部からの光を受けると、正孔-電子の対である励起子が生成される。この励起子はドナー型高分子とアクセプター型フラーレン誘導体の相分離界面に到達すると自立電解により、正孔と電子に乖離する。自由キャリアとなった正孔と電子は、それぞれ相分離したドナー型およびアクセプター型の材料を伝って正孔はカソードに電子はアノードに到達する。励起子の移動拡散距離は約 10nm であり、自由キャリアとなった正孔および電子の移動拡散距離は代表的な活性層である poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (以下、P3HT) と (6,6)-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (以下、60PCBM) は 100nm 前後であり、共役系やスタッキング効果の高くキャリアパスが良好なドナー型高分子を用いた場合では 300nm 前後である。したがって、発生した励起子が相分離界面に効率よく到達するように相分離形成を行わなければならない。また、活性層の膜厚も自由キャリアが対極に到達できるように厚みが 100nm 前後である必要がある。

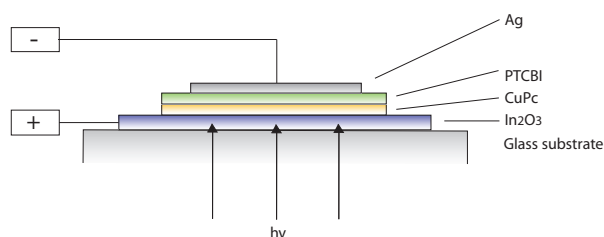


図 2.2: Tang らによって提唱された有機薄膜太陽電池

2.3 変換効率向上を目指す上で必要な素子構造

有機薄膜太陽電池で高い変換効率を実現使用とした場合、最適な相分離構造を得るためドナー型高分子は自己凝集や有機溶剤への溶解性が優れ、広い感度波長域と高い吸光係数および量子効率が必要である。さらに効率的な励起子・キャリア生成と移動のためアクセプター型フラーレンと活性層と隣接するアノードもしくはカソード側バッファー層とのエネルギー障壁ができるだけ少なくなるように HOMO、LUMO を制御しなければならない (図 2.3)。

太陽光をもれなく発電層で吸収して電気に変えるため、発電材料が可視光から近赤外領域 (400 - 1600nm) に高い吸光係数・量子効率をもつこと。また、開放端電圧を高く取れるような HOMO_D と LUMO_A の組み合わせが可能であること。プロセス中のホコリ・ゴミによる導通などの欠陥によるリーク電流を抑えるため、発電層の厚膜化 (200nm 以上) が望まれる。また、活性層と電極の間に挿入するバッファー層は、キャリア取り出し効率向上のため活性層のエネルギー準位の適合し、正孔および電子の輸送/ブロッキングに優れることが重要である。正孔輸送層 (Hole Transport Layer, HTL) には、電子ブロッキング層 (Electron Blocking Layer, EBL) としても機能する PEDOT:PSS や MoO_3 などが使用される。一方、電子輸送層 (Electron Transport Layer, ETL) は、有機 EL で一般的に使用されている LiF や正孔ブロッキング層 (Hole Blocking Layer, HBL) としても機能する TiO_2 、 ZnO_2 などが用いられる。金属電極には、真空加熱蒸着方でアルミニウム、銀、カルシウムなどが使用される。

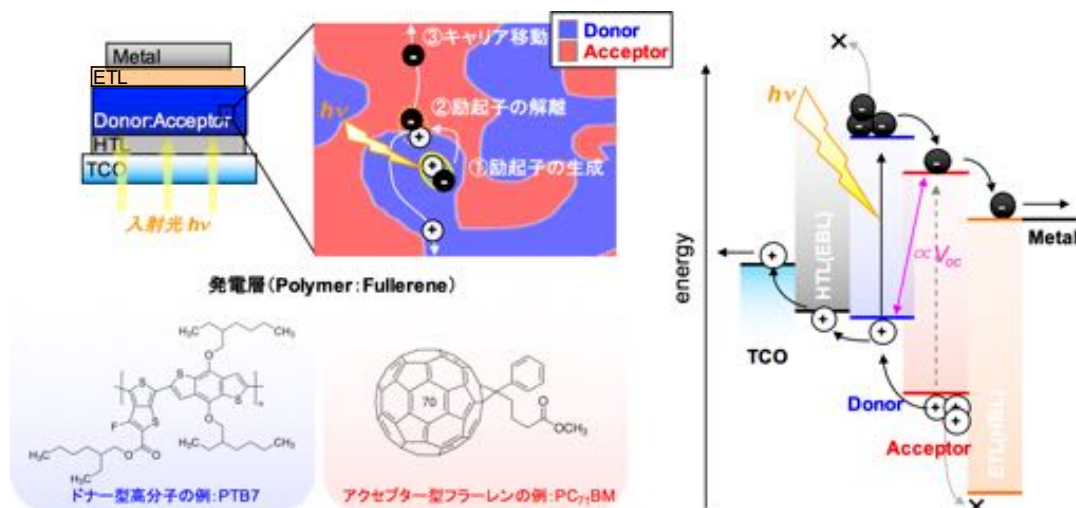


図 2.3: 有機太陽電池の光電変換メカニズムと材料の化学構造式図 (左) および各材料のエネルギーレベル (右)

相分離構造の決定には有機溶剤の相溶性と沸点も大きな影響を与える^[10-15]。例えば、代表的な活性層である poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (以下、P3HT) と (6,6)-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (以下、60PCBM) に有機溶剤に Chlorobenzene (以下、CB

[沸点：131℃]] もしくは *o*-dichlorobenzene（以下、DCB [沸点：180℃]] を用いてスピ
ンコート法により活性層を塗布形成した場合、揮発の早い CB では P3HT の分子鎖同士の
 π スタッキングがほとんどないため吸収スペクトルの長波長シフトは見られないが、DCB
では溶媒の揮発が十分にゆっくりであるため π スタッキングが促進され長波長シフトが見
られる [16]。

程良い π スタッキングは分子鎖間のキャリアパスになるため、溶媒の選択は発電特性に
大きく影響することが知られており、P3HT の場合は CB を用いるより DCB の方が高い
発電特性が報告されている [17]。

先行して開発が進められてきたアモルファスシリコン太陽電池の場合、キャリア生成と移
動の観点からアモルファスシリコン層の製膜時にドーパントを制御することで p-i-n の素
子構造が形成でき、高い変換効率を実現している。

OPV においても、産業技術総合研究所のグループが同様に真空蒸着法を用いた低分子
型で単純な pn 接合よりも pin 接合が有利と報告している（図 2.4）。

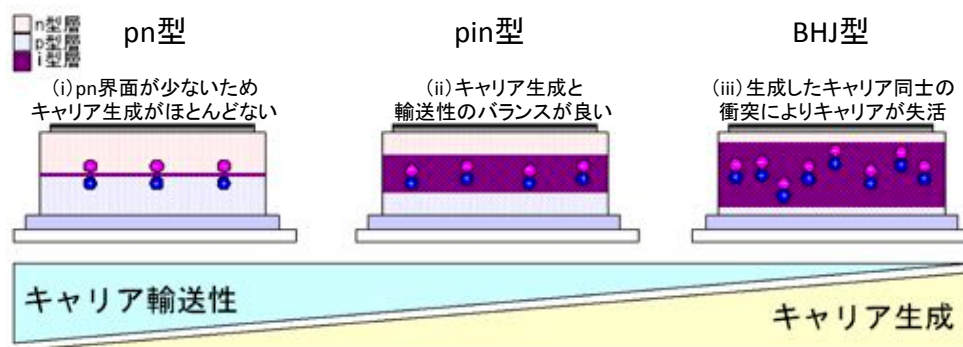


図 2.4: デバイス構造とキャリア生成と移動の関係

しかし、東レのグループによると一般的な P3HT:60PCBM を用いてスピコート法
で作製した単層バルクヘテロジャンクション型 OPV セルの斜め切削 TOF-SIMS 解析の内部
構造解析によると、カソード側に P3HT が多く分布している n-i-p 構造となっており、
理想的な p-i-n 構造とは逆の構造になってしまっている（図 2.5） [18]。スピコート法な
どの塗布製膜手法でキャリアの発生と輸送を効率良く行うための p-i-n と次々に機能別積
層構造を実現しようする場合、形成した下層を溶解してしてしまうため実現が難しいのが
現状である。

このため、いずれの塗布製膜法でも活性層のドナー型材料とアクセプター型の相分離構
造を制御するのは難しいという課題がある。

通常の有機半導体素子は、ITO 透明電極（Anode）上にホール輸送層（HTL）、活性
層、電子輸送層（ETL）、金属陰極（Cathode）の順に積層される。しかし、有機薄膜太
陽電池においては、プロセス上の問題から HTL の PEDO:PSS 中の PSS が活性層内に侵
食し、素子劣化を早めることが産業技術総合研究所のグループから報告されている [19]。

スピコート法で作製するバルクヘテロ接合は塗布成膜後に 120℃で 30 分間ほどのア

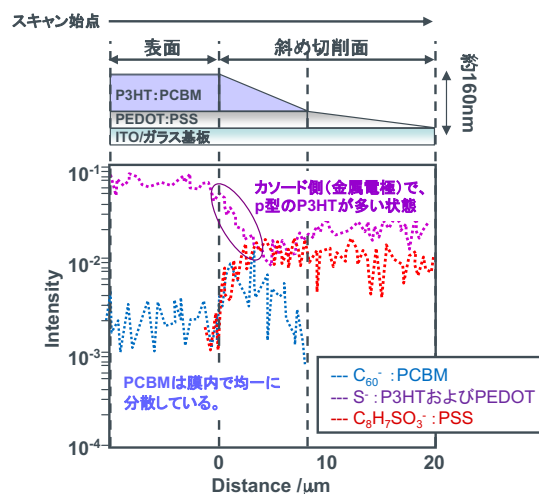


図 2.5: OPV の模式図と負 2 次イオンのラインプロファイル

出典：「第 55 回応用物理学会 講演予稿集（2008 春）27p-C-1」より抜粋し、一部加工

ニールを行うことで、モルフォロジー制御し発電特性を向上することができる。しかし、一般的な素子構造（ITO/PEDOT:PSS/P3HT:60PCBM/Al）で製膜後の有機層のアニールを行なった OPV セルについて、EL 発光を行うと多数のダークスポットが確認された。このダークスポットを断面 TEM 観察すると PEDOT:PSS の塊が存在しており、その影響で P3HT:60PCBM 層の一部が薄くなったり、PEDOT:PSS 層が Al 電極まで到達していた。全ての有機層成膜後にアニールを行うことで PEDOT:PSS が膨らむため、この PEDOT:PSS の異常が Al 電極の酸化を促進して、有機太陽電池の劣化の一因になっているとの報告がある（図 2.6）。

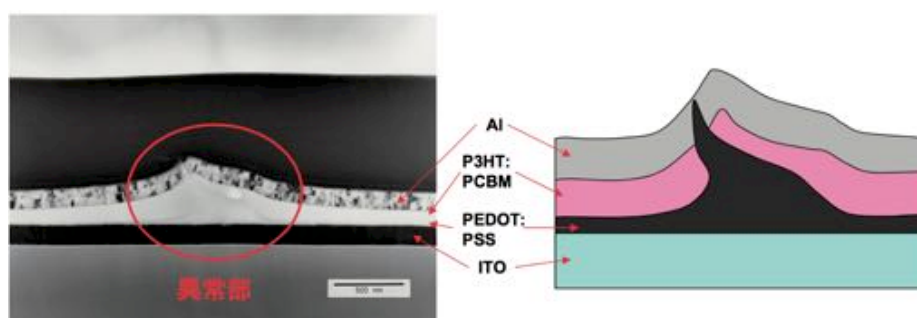


図 2.6: 劣化した有機太陽電池の断面 TEM 観察図

出典：プレスリリース「産総研、有機太陽電池の劣化解析に EL 測定を活用」より抜粋

以上の塗布製膜が抱える問題を解決するため、相分離構造を制御しかつ製膜後の長時間のアニール処理が不要な塗布製膜方法が望まれている。

2.4 研究の目的

上記の塗布型薄膜プロセスの問題を解決するために、当研究室が開発した濃度数 ppm という希釈濃度の有機材料溶液を窒素ガスをぶつけることで霧状に噴射し直接基板に吹き付けて薄膜を積層形成する Evaporative Spray Deposition from Ultra-dilute Solution (ESDUS) 法を用いて発電効率の向上を目指す上で重要となるヘテロ接合と相分離構造の制御を行い発電特性に与える影響を明らかにすることを目的とする [22–24]。

また、OPV の有用性を実証するため OPV の特徴を生かした実用的な太陽電池モジュールを作製し、他方式の太陽電池との比較を交え様々な環境下で発電特性と耐久性の評価する。

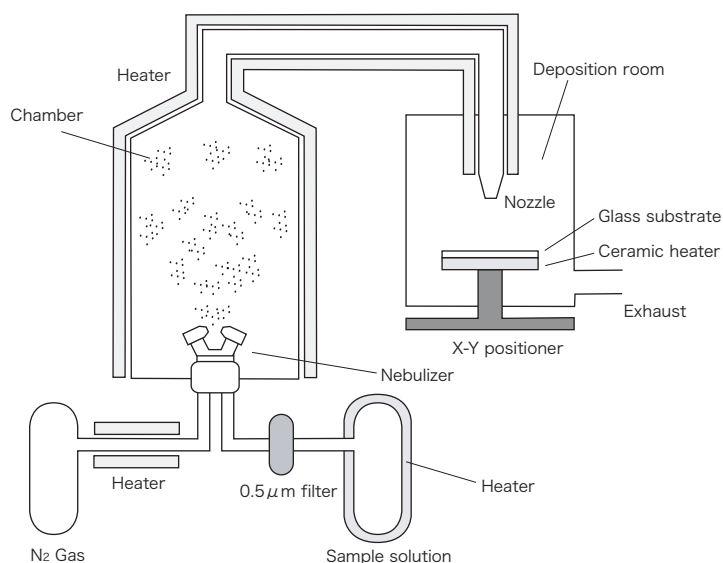


図 2.7: ESDUS 装置の概略図

2.5 本研究で用いる有機薄膜太陽電池の材料

本研究では、高分子材料を用いて各実験を行っている。以下に本研究で使用する材料の機能別に陽電極、正孔注入層、発光層、アルカリ金属層、陰電極に分けられる。

陽電極

有機薄膜太陽電池の電極には基板側の陽極と素子上部の陰極がある。一般に、陽極として有機層に正孔を注入できる透明導電材料を、陰極として有機層へ電子を注入するために仕事関数の小さい金属材料を用いる。

陽極材料として導電性、光透過性、エッチング加工が容易な ITO（膜厚：150nm、表面

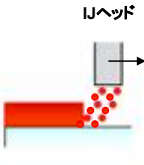
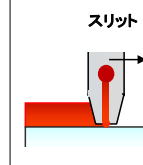
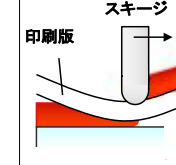
					
	スピコート法	インクジェット法	スプレー法	スリットコート法	スクリーン印刷
基板大型化	× 不可	○ 可能	○ 可能	○ 可能	○ 可能
材料使用効率	>10%	>90%	>50%	>50%	80%
パターン製膜	× 不可	○ 可能	△ マスク要	× 不可	△ マスク要
消耗品	なし	IJヘッド △	絶縁マスク	なし	スクリーン版 ×
膜の均一性	○	コーヒーステイン △	○	○	メッシュ跡 ×
活性層積層	×	×	○	×	×
製膜時間	○ 1分	△ 4分	○ 2~3分	○ 0.5分	○ 0.5分
装置価格	○ 最も安価	× 最も高価	△ 普通	高価	安価

図 2.8: 各種塗布形成方式との比較

抵抗：10Ω/□、）を用いる。ITO の仕事関数は、4.6 - 5.0eV 程度で正孔輸送材料の HOMO 準位（5.0 - 5.5eV）に近いので正孔の注入に優れている。ガラス基板上への ITO の製膜には 300℃程度の基板温度でスパッタ法や電子ビーム法、イオンプレーティング法などが用いられる。よって、ITO は結晶粒成長をするため表面に数 nm の凹凸がある。

正孔輸送層

正孔輸送層として Poly(3,4-ethylene dioxythiophene) : polystyrene sulfonate、PEDOT:PSS を用いる。PEDOT:PSS は、ポリチオフェン誘導体にポリスチレンスルホン酸をドーピングしたものである。PEDOT は化学ドーピングによって高ドーピング状態における電荷キャリアの移動度は $2.0 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$ 、電気伝導度は 600 Scm^{-1} にもなることが報告されている。これは、電子供与性置換基による誘起効果により芳香型からキノイド型への構造変化が一層安定化されることに起因する。有機 EL と同様に OPV でも PEDOT:PSS の挿層により発電層から ITO へのエネルギー障壁を緩和するとともに効率よく正孔を輸送できるとともに電子ブロッキング層としての役割を果たす。

また、別の目的として表面の粗い ITO に直接発電層を製膜しセルを作ると ITO の突起部分が電子の輸送経路となるため、結果的に短絡や素子寿命の低下を招いてしまうため表面を平坦で均一にするためのバッファ層としての役割もある。また、PEDOT:PSS は o-Dichlorobenzene や THF などの有機溶媒に対して不溶であるため各種塗布法で発電層の積層が可能であるなどの利点もある。

発電層

本研究では発電層のモデル材料として、ドナー型高分子 P3HT、Merck Chemical Inc. とアクセプター型フラーレン 60PCBM, Frontia carbon Cop. を用いた。また、より長波長に吸

収帯を持つ高効率発電層としてドナー型高分子 PSBTBT, poly[4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]、Lumtec Inc. と アセプター型フラレノ 70PCBM, (6,6)-phenyl-C71-butyric acid methyl ester, Frontia carbon Cop. を参照として用いた。以下に、材料の分子構造と溶媒に o-Dichlorobenzene, DCB もしくは Chlorobenzene, CB を用いてスピンコート法で塗布形成した薄膜の吸収スペクトルを示す (図 2.9)。

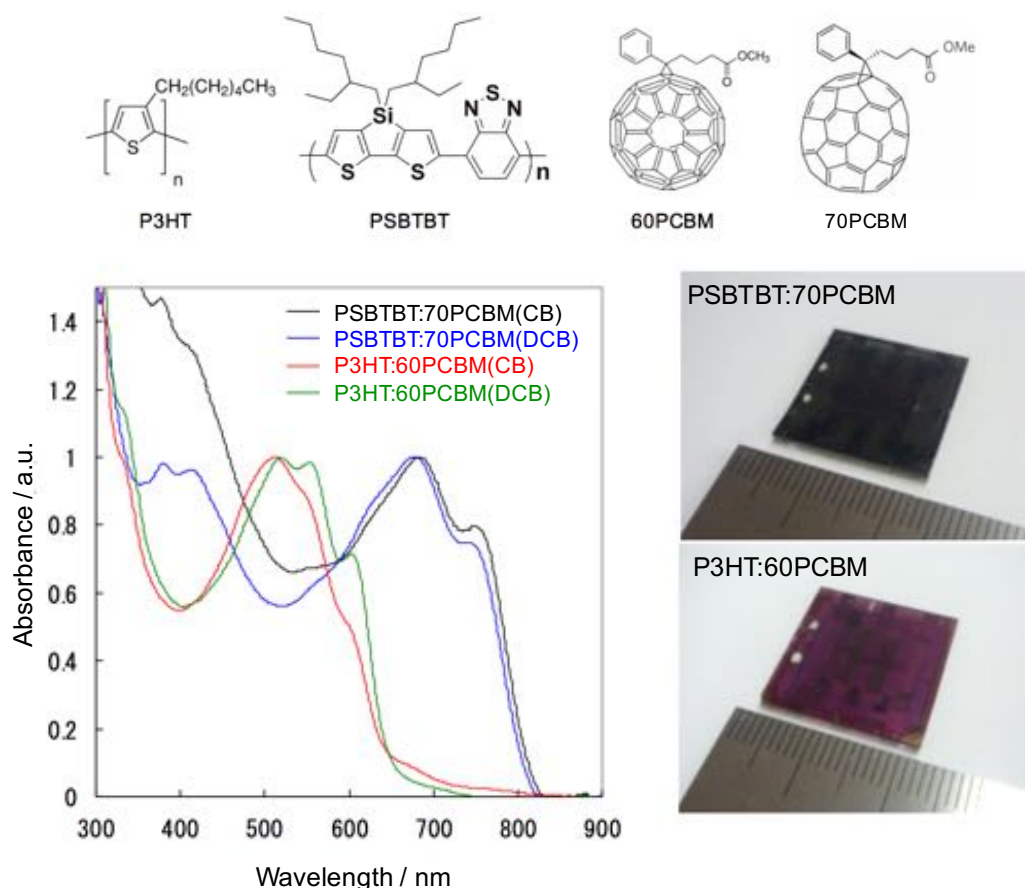


図 2.9: 発電層 P3HT:60PCBM もしくは PSBTBT:70PCBM の吸収スペクトル

アルカリ金属層と金属電極

OPV において発電層と金属電極の間に真空蒸着法によりフッ化リチウム (LiF) を 0.5 から 1.0nm という極薄膜を挿入することで有機 EL と同様に電子移動が促進されて発電特性が向上するという報告を受け、特性向上のために用いた。また、このアルカリ金属層には真空蒸着による金属陰極の蒸着の際に金属原子が有機層へ直接打ち込まれるのを防ぐバッファ層としての役割もある。仕事関数の小さいアルカリ金属層の挿入によってなぜ金属

電極への電子注入が促進されるかははっきりとした結論は未だに得られていないが、I-V 特性より明らかに電子注入が良くなっていることから何らかの原因で有機層と陰電極のエネルギー障壁が低下しているのは確実である。これがアルカリ金属が有機層界面でドーピングを起こし電子受容性を向上させているものなのかアルカリ金属が陰電極と合金となり有機層と合金のエネルギー障壁が低下したと考えられる。

陰極には仕事関数の小さな金属がよく用いられる。有機 EL の研究初期には仕事関数の低い Mg と耐酸化性の強い Ag の合金 (Mg:Ag=9:1) が用いられたが、最近では LiF (0.5nm) / Al (80nm) を用いるのが一般的となっている。高分子 OPV のアルカリ金属層にはカルシウムが用いられるが、本研究では素子を作製する過程で大気暴露多く、カルシウム電極を酸化させその性質を十分に引き出すことができないことから LiF と Al の真空蒸着により電極を形成している。

また、アルカリ金属層に酸化チタン (TiO_2) や酸化亜鉛 (ZnO) を用いると特性が向上すると言う報告を受け、アルカリ金属層の挿入による発電特性の影響について調べるため、 TiO_2 を用いた OPV も作製している。

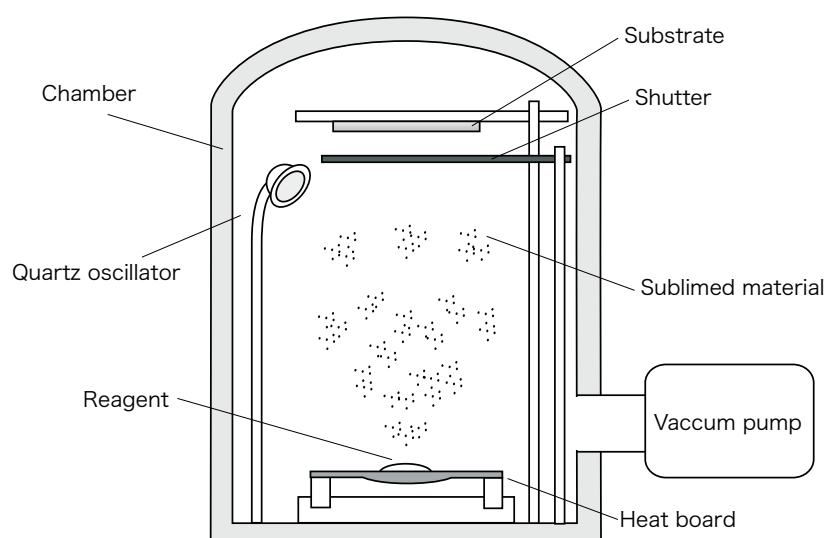


図 2.10: 真空蒸着器の概略図

2.6 有機薄膜太陽電池の作製方法

一般的な OPV はガラス基板、ITO 透明電極、複数の有機層、金属電極からなる。本研究では、主にドナー型高分子とアクセプター型フラーレン誘導体を用いたバルクヘテロ接合型セルの作製を行っているので、その作製方法を述べる。大きくわけて ITO 基板の処理、陰極バッファ層の製膜、発電層の製膜、アルカリ金属バッファ層と金属電極の蒸着である。一連の作業行程を以下に示す。以降、特に断りがない限り素子作製手順はこれに従う。

以下に使用する試薬をあげる。

ITO 透明電極基板 OA-10GF	日本電気硝子株式会社
ポジ型レジスト液 (OFPR-800)	東京応化工業株式会社
レジスト現像液 (NMD-3)	東京応化工業株式会社
Hydrochloric acid (特級)	和光純薬工業株式会社
Nitric acid (特級)	和光純薬工業株式会社
中性洗剤 (ホワイト 7-NL)	ユーアイ化成株式会社
Aceton (特級)	和光純薬工業株式会社
Ethanol (特級)	和光純薬工業株式会社
o-Dichlorobenzene (特級)	和光純薬工業株式会社
Chlorobenzene (特級)	和光純薬工業株式会社
THF (特級、安定剤含有)	和光純薬工業株式会社
Lithium Fluoride (特級)	和光純薬工業株式会社
Aluminium (真空蒸着用)	和光純薬工業株式会社

ITO 透明電極作製と前処理

ITO パターニング

1. スピンコーターの回転部に ITO が上面になるように基板 (100 mm×100 mm) を固定する。
2. 基板上的のホコリをダストブローで取り除き、レジスト液を同心円状に塗布し、回転 (1st : 800 rpm, 10sec、2nd : 1200 rpm, 20sec) する。
3. 乾燥機 (90 °C に設定) に 30 分入れた後、光が当たらないように 5 分間炉冷する。
4. 2mm ストライプパターンのシャドウマスクを基板の上に被せ、UV 露光機により約 10 分間露光し、その後約 5 分間ポジ型現像液に浸す。
5. ITO 基板を現像液から取り出し、基板を水道水で洗う。
6. 王水 (イオン交換水:硝酸:塩酸 = 1:1:3) をイオン交換水→塩酸→硝酸の順に入れてエッチング溶液を調製後、基板を入れて 8 - 12 分間エッチングを行う。
7. 炭酸水素ナトリウムを加えた水に浸し、酸を取り除いたら基板を水でよく洗う。
8. ITO 基板を 20 mm × 20 mm に切り、アセトンでレジスト膜を取り除く。

基板洗浄

1. 洗浄器にアセトンと ITO 基板を入れ、5 分間超音波洗浄をする。
2. 中性洗剤の 3% 希釈水で 15 分間超音波洗浄 ×2 回。
3. イオン交換水で 15 分間超音波洗浄 ×2 回。
5. エタノールで 15 分間超音波洗浄 ×2 回。
6. エタノール中に基板を保存。

素子作製前処理

1. エタノール中で 5 分間、煮沸洗浄する。
2. 基板を UV オゾンクリーナーに入れる。UV 照射時間は 20 分、その後は窒素ガス置換する。

PEDOT:PSS の製膜

1. 0.45 μ m PVDF メンブレンフィルターで PEDOT:PSS 水溶液を濾過し、溶け残りや不純物を取り除く。
2. PEDOT:PSS 水溶液を ITO 基板上に塗布し、スピンコート (1500rpm, 30sec) する。
3. 製膜後、水分除去のために 120 °C、5 分間加熱処理をする。その後、ゆっくり炉冷する。

スピンコート法による発電層の製膜

1. ドナー型高分子 P3HT 15mg とアクセプター型フラレン誘導体 60PCBM 15mg を o-Dichlorobenzene (特級) 1.0ml に溶解・調整し、温調付きホットプレート上で 100 °C・1500rpm で 1 時間攪拌する。
2. 0.5 μ m PTFE メンブレンフィルターで溶液を濾過し、溶け残りや不純物を取り除く。
3. 高分子溶液を基板上に塗布し、スピンコート (500 - 3000rpm, 80sec) する。
4. 製膜後、溶媒除去のために減圧下で 120 °C、10 分間加熱処理をする。

ESDUS 法による発電層の製膜

1. ドナー型高分子 P3HT 15mg もしくはアクセプター型フラレン誘導体 60PCBM 15mg を o-Dichlorobenzene (特級) 1.5ml に別々に溶解・調整し、温調付きホットプレート上で 100 °C・1500rpm で 1 時間攪拌する。
2. 0.5 μ m PTFE メンブレンフィルターで溶液を濾過し、溶け残りや不純物を取り除く。
3. THF (特級、安定剤含有) 1500ml に先程 o-dichlorobenzene で調整した溶液を展開・希釈し、約 6 時間攪拌する。
4. ESDUS 法により霧状に噴射した高分子溶液を基板上に吹き付ける。
5. 製膜後、溶媒除去のための加熱処理はしない。

真空蒸着法による LiF、Al の蒸着

1. タンタル製蒸着ボードに LiF を 1mg、タングステン製蒸着ボードに Al を 100mg 設置する。
2. 有機層を製膜した基板に 2mm ストライプパターンの ITO に交差するように同じく 2mm のストライプパターンのシャドウマスクを被せる。
3. 基板を設置し、 $2.0 - 4.0 \times 10^{-6}$ Torr の減圧下で LiF を 1.0nm、Al を 80nm 蒸着する。
蒸着速度は LiF が $0.1 \text{ \AA/s}$ 、Al が $2.0 \text{ \AA/s}$ 以上である。

3 太陽電池の評価方法

太陽電池は、国際標準光源 1SUN AM1.5G(100mW/cm²) に相当するスペクトルと強度を持つキセノンランプを用いて発電特性の評価を行う。ここで、一般的な pn 接合型太陽電池の等価回路を示す (図 3.1)。

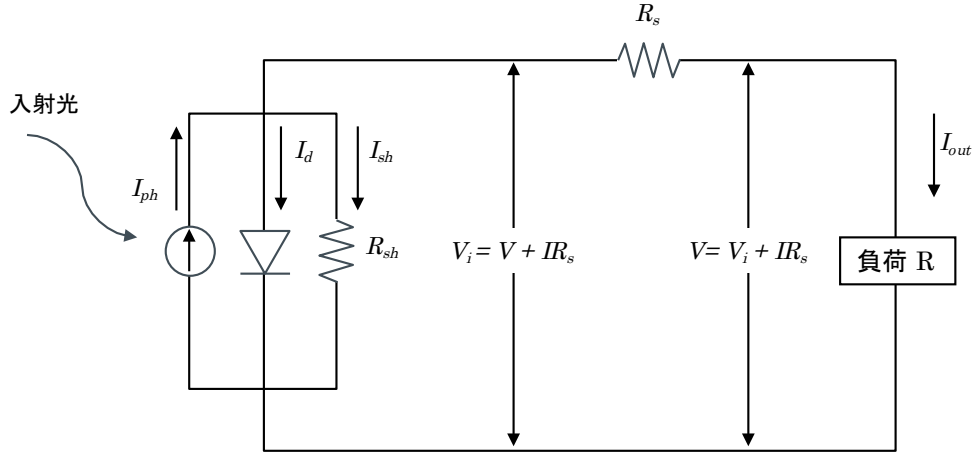


図 3.1: pn 接合太陽電池の等価回路

OPV の場合、各層のバルクおよび界面抵抗を合わせて直列抵抗 R_s とする。また、発生したキャリアの再結合や逆リークを並列抵抗 R_{sh} とする。

外部から光が当たると光起電流 I_{ph} が発生する。抵抗のない理想的な系では、 I_{ph} は I_{out} と等しくなるが、太陽電池は pn 接合を持つダイオード素子であるため内部損失が生じる。動作電圧 V_i に応じて発生するダイオード電流 I_d は逆方向飽和電流 I_0 とダイオード因子 n_d から次式のように表される。

$$I_d = I_0 \left\{ \exp \left(\frac{q V_i}{n_d k T} \right) - 1 \right\} \quad (3.1)$$

k はボルツマン係数、 T は絶対温度、 q は素粒子である。pn 接合界面の不整合などにより生じるリーク電流 I_{sh} は、動作電圧 V_i に比例して生じるため、並列抵抗 R_{sh} を用いて、

$$I_{sh} = \frac{V_i}{R_{sh}} \quad (3.2)$$

と表されるため、実際の出力電流 I_{out} は、

$$I_{out} = I_{ph} - I_d - I_{sh} \quad (3.3)$$

となる。動作電圧 V_i は pn 接合の接合電圧に相当するため、出力電圧 V は $V = V_i - IR_s$ となる。よって、出力電流 I_{out} を式 (3.1) および式 (3.2) に $V = V_i - IR_s$ を代入し、式 (3.3) に導入すると、

$$I_{out} = I_{ph} - I_o \left\{ \exp \left[\frac{q(V + IR_s)}{n_d k T} \right] - 1 \right\} - \frac{V + IR_s}{R_{sh}} \quad (3.4)$$

と表される。式 (3.4) から得られる太陽電池の I-V 特性を図 (3.2) に示す。

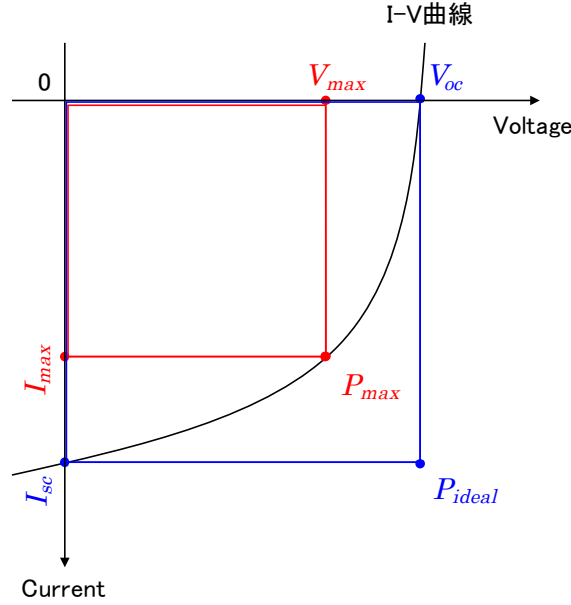


図 3.2: pn 接合太陽電池に光を照射した時の I-V 特性

回路が開放状態となった場合の電圧を開放電圧 Open Circuit Voltage、 V_{oc} (V) と呼ぶ。すなわち、 $I_{out} = 0$ となる時の開放電圧 V_{oc} は、

$$V_{oc} = \frac{n_d k T}{q} \ln \left[\frac{I_{sc}}{I_o} + 1 \right] \quad (3.5)$$

となる。一方、 $V=0$ となる短絡状態の電流を短絡電流 Short Circuit Current、 I_{sc} (mA) と呼び以下の式で表される。

$$I_{sc} = qS \int_0^{\infty} F(\lambda) \eta(\lambda) \text{ext} d\lambda \quad (3.6)$$

$F(\lambda)$ は単位面積・単位時間あたりの入射光の光子数、 $\eta(\lambda)$ は波長毎の外部量子効率、 λ は入射光の波長 (μm) である。

太陽電池の最大発電量は、得られた I-V 曲線で電圧と電流の積が最大となるところ、すなわち最大出力点電圧 V_{max} (V) と最大出力点電流 I_{max} (mA) の積である最大出力点 P_{max} (mW)

で表される。単位面積あたりの入射光強度 P_{in} (mW/cm²)、太陽電池の有効発電面積 S (cm²) とすると、光電変換効率 Power Conversion Efficiency, PCE (%) は、

$$PCE = \frac{V_{max} \cdot I_{max}}{P_{in} \cdot S} \times 100 \quad (3.7)$$

$$= \frac{V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF}{100} \times 100 \quad (3.8)$$

$$= V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF \quad (3.9)$$

ここで、曲線因子 Fill Factor, FF は、太陽電池の性能を表す指標の一つある。 FF は、実際の出力 $P_{max} = V_{max} \cdot I_{max}$ と理想的な出力 $P_{ideal} = V_{oc} \cdot I_{sc}$ の面積比で表される。

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{ideal}} \quad (3.10)$$

$$= \frac{V_{oc} \cdot I_{sc}}{V_{max} \cdot I_{max}} \quad (3.11)$$

FF は、内部抵抗がほとんどなくキャリア再結合などの損失がない良好な pn 接合を形成している太陽電池では 1.0 に近い値が得られる。高い変換効率を得られるガリウムヒ素などの III-V 族化合物半導体太陽電池や単結晶シリコン太陽電池の場合は、 FF が 0.8 以上得られている。一方、キャリア損失の多い有機薄膜太陽電池の場合は、 FF が 0.6 前後であることが多い。

4 ESDUS 法による素子作製と評価

4.1 はじめに

活性層についてスピコート法で製膜を行なった OPV セル (Glass / ITO / PEDOT:PSS(30nm) / P3HT:60PCBM / LiF(1.0nm) / Al(80nm)) では、発電層の厚みが薄いと擬似太陽光に対して十分な吸収が行われず電流密度が低い傾向が見られるが、発電層の厚みが 100nm 以上になると電流密度は飽和し、内部抵抗の増加から FF が低くなる傾向が見られるため、発電層の最適な膜厚を 100nm として実験を行った。

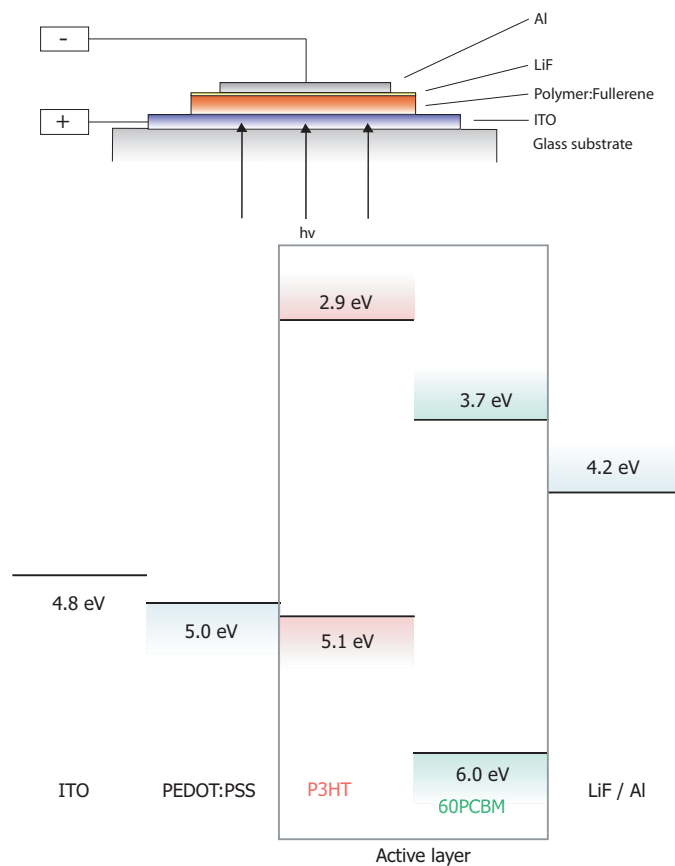


図 4.1: ITO/PEDOT:PSS(30nm)/P3HT:60PCBM/LiF(1.0nm)/Al(80nm) の素子構造概要図 (上) と素子のエネルギーダイアグラム (下)

4.2 ESDUS 法を用いた発電層の組成制御

スピンコート法での事前検討の結果を踏まえ、発電層の厚みを 100nm で ESDUS 法を用いてシングルヘテロ接合 (p/n)、pin 接合 (pin)、バルクヘテロ接合 (BHJ) について活性層の構造制御を行った。素子構造は、Glass / ITO / PEDOT:PSS(30nm) / P3HT:60PCBM(100nm) / LiF(1.0nm) / Al(80nm) である。

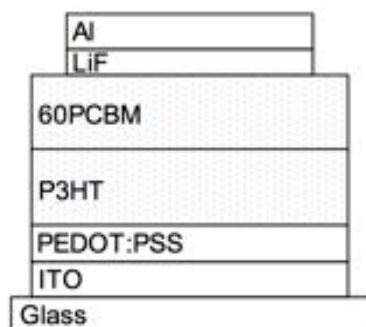
p/n 型は、ドナー型高分子 P3HT とアクセプター型フラーレン 60PCBM を順に積層している。p 型と n 型をそれぞれ独立して重ね合わせるためキャリア輸送に優れる反面、pn 接合界面が少ないためキャリア生成には不向きである。今回の ESDUS 法を用いた試作では、P3HT を 50nm 成膜後に続けて 60PCBM を 50nm 積層した。

pin 型は、各種調整溶液を任意の配合比で ITO/PEDOT:PSS 側から順に P3HT / P3HT:60PCBM = 2:1 / P3HT:60PCBM = 1:1 / P3HT:60PCBM = 1:2 / 60PCBM で積層した。

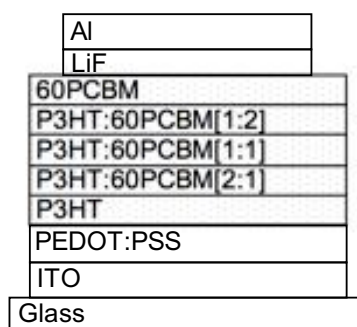
BHJ 型は調整液を P3HT:60PCBM = 1:1 で混合し、ESDUS 法で単層製膜した。

各活性層製膜後には窒素雰囲気下で THF を揮発させるために 60℃で 10 分間の加熱処理を行った。

1) シングルヘテロ接合[p/n]



2) pin接合[pin]



3) バルクヘテロ接合[BHJ]

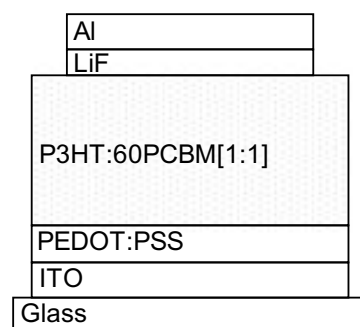


図 4.2: ESDUS 法で活性層の組成制御を行った素子構造概要図

各素子構造毎の擬似太陽光 1SUN における J-V 特性と発電特性を示す（図 4.3、表 4.2）。シングル接合 (p/n) は、接合界面が少ないためキャリア生成が行われず電流密度が最も低い $J_{sc}=4.09 \text{ mA/cm}^2$ で、曲線因子 $FF=0.40$ であった。バルクヘテロ接合 (BHJ) は、接合界面がシングル接合よりも多いため電流密度が多く、 $J_{sc}=6.78 \text{ mA/cm}^2$ であった。一方、キャリアパスの形成が不十分で生成したキャリアの再結合が多いため直列抵抗は最も高い $R_s=7.32 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ となっている。

pin 接合は、キャリア生成および輸送が良好であるため 3 つの中では最も高い電流密度 $J_{sc}=6.78 \text{ mA/cm}^2$ と変換効率 $PCE=1.87\%$ を得ている。さらに、キャリアパスの形成が良好であるため最も直列抵抗の低い $R_s=4.52 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ となっている。

各種発電層制御の結果から、pin 接合が最も優れたデバイス構造であることがわかった。

表 4.1: ESDUS 法で組成制御を行なった OPV セルの発電特性

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)	R_s (Ω·cm ²)	R_{sh} (Ω·cm ²)
p/n	0.51	4.09	0.40	0.84	6.96	2.06×10^3
pin	0.54	6.78	0.51	1.87	4.52	8.72×10^2
BHJ	0.56	5.91	0.51	1.70	7.32	5.03×10^3

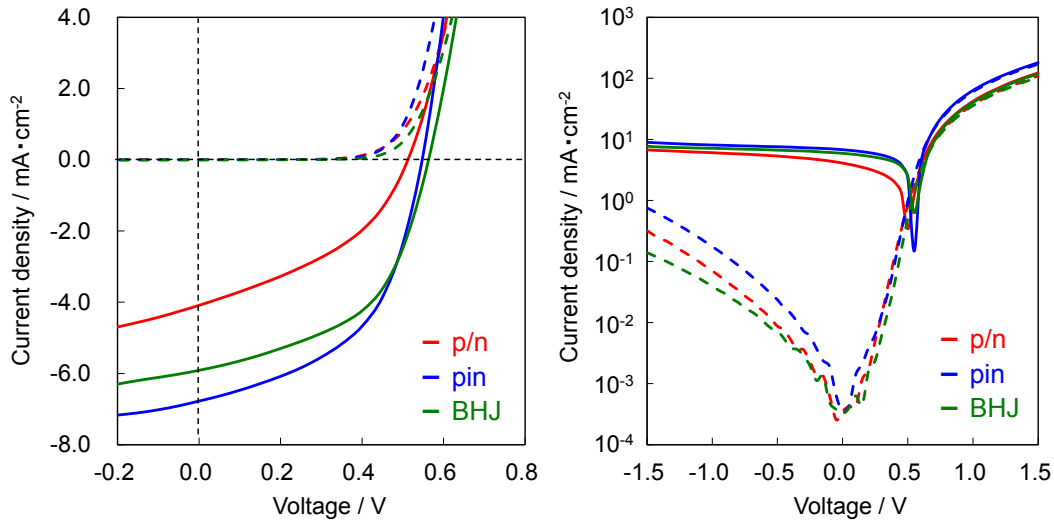


図 4.3: ESDUS 法で発電層の組成制御を行った各 OPV セルの擬似太陽光 1SUN における J-V 特性

4.3 ESDUS 法を用いた基板温度制御を行なった素子の検討

グレイン成長と素子の特性の相関を確認するため、製膜時の基板温度を現状の 60 - 160 °C について検討を行なった。

図 4.4 は、各基板温度で作製した OPV セルの拡大写真図である。素子構造は、Glass / ITO / PEDOT:PSS(30nm) / P3HT:60PCBM(100nm) / LiF(1.0nm) / Al(80nm) である。活性層は、前項で最も特性の良かった pin 型で組成制御を行なった。製膜後には窒素雰囲気下で THF を揮発させるために 60 °C で 10 分間の加熱処理を行った。

温度が低いほどグレインのサイズが大きく、温度が高くなるとグレインが細かくなっている様子を確認した。それぞれの活性層について、UV-Vis 吸収スペクトルをとると、基板温度が低くなると P3HT の波長ピークである 518nm が、超波長側の 558nm と 610nm にシフトしており P3HT の凝集が強いことがわかる。一方、基板温度の高い活性層は、 π - π^* スペクトルピークである 555nm と 603nm が短波長側の 515nm にシフトしており P3HT の凝集が弱い様子を確認できた (図 4.5)。

基板温度によって極端にグレインの大きさと P3HT の凝集状態が異なるのは、基板温度が低い場合、P3HT:60PCBM を含んだエマルジョンが基板に到達してから乾燥するまでエマルジョン状態での滞在時間が長いいため、P3HT 同士が凝集しグレインを形成すると考えられる。

なお、基板温度が 120 °C の時に、スピンコート法で溶媒に DCB を用いて作製した最も変換効率の高いバルクヘテロ接合の活性層に近いスペクトルが得られた。

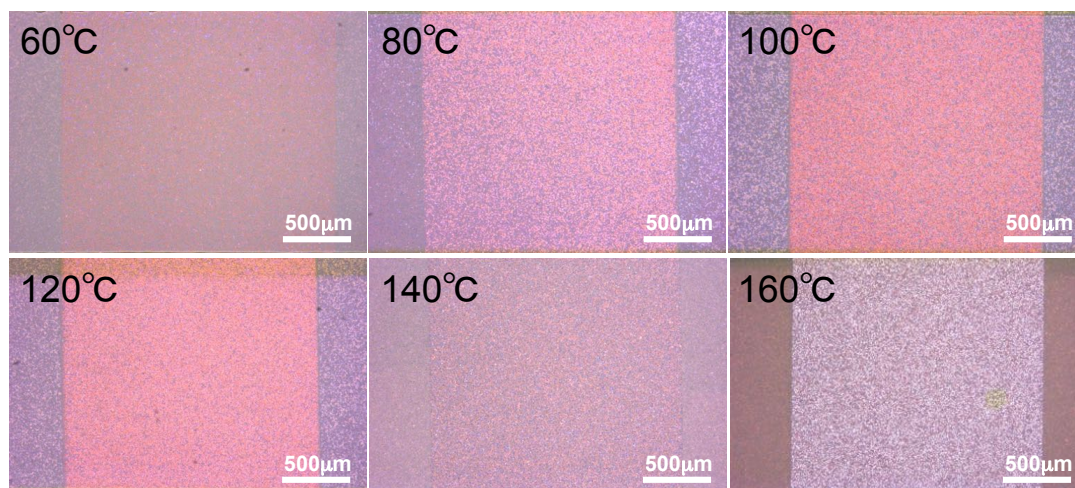


図 4.4: ESDUS 法で基板温度を 60 - 160 °C に制御した OPV セルの顕微鏡拡大写真図

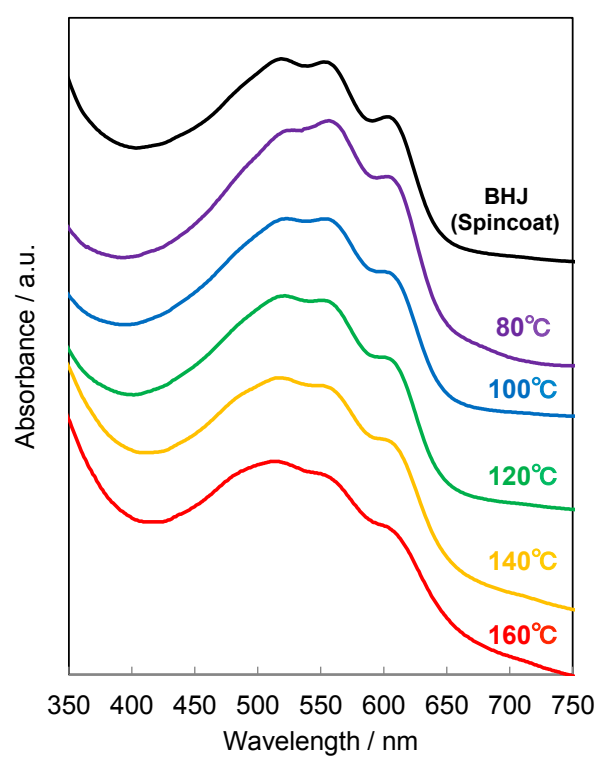


図 4.5: ESDUS 法で基板温度制御を行った発電層の UV-Vis 吸収スペクトル

次に、ESDUS 製膜中の基板温度を 60 - 160 °C で発電層を製膜した OPV セルの発電特性を示す（表 4.2、図 4.6）。

60 °C では、P3HT の凝集が大きすぎて pn 接合界面およびキャリアパスが形成されていないためか、電流密度がほとんどなく抵抗値が高い状態であった。基板温度が高くなると全ての発電パラメーターが向上し、120 °C で最も高い発電特性が得られた。140 °C 以上になると P3HT 凝集が抑制されキャリアパスが形成できないためか、120 °C の時と比較しすべての発電パラメーターが低下し、OPV セルの直列抵抗が 3 倍になった。160 °C ではグレインが細くなり、対極のアルミニウムが ITO 側から見えおり、J-V 特性でも素子が短絡していることを確認した。

表 4.2: ESDUS 製膜の基板温度別の発電特性

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)	R_s (Ω·cm ²)	R_{sh} (Ω·cm ²)
60 °C	0.40	0.59	0.49	0.12	32.3	1.30x10 ³
80 °C	0.43	3.41	0.55	0.81	8.0	3.00x10 ³
100 °C	0.47	3.64	0.56	0.95	5.4	4.01x10 ²
120 °C	0.55	6.85	0.52	1.97	3.3	5.72x10 ³
140 °C	0.43	5.10	0.45	0.98	10.0	2.03x10 ³
160 °C	0.06	4.07	0.13	0.03	5.6	6.74x10 ⁰

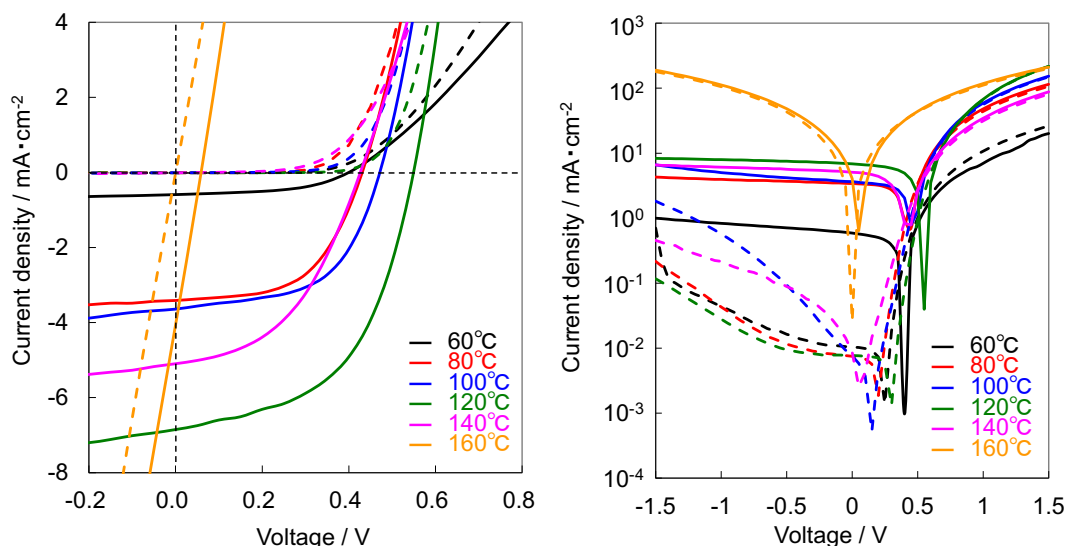


図 4.6: ESDUS 法で基板温度制御を行った各 OPV セルの擬似太陽光 1SUN における J-V 特性

4.4 ESDUS 法を用いた積層化および多接合の検討

発電層の材料はそれぞれの材料で固有のスペクトルを持つが、単独の材料で太陽光スペクトルに対応できない。そのため、吸収スペクトルの異なるドナー型高分子を使用して多接合セルを形成する。もしくは、長波長吸収に優れるフタロシアニンなどの低分子色素を活性層に数 wt% 混入し、増感効果により吸収帯を伸ばすなどがある。

今回、ESDUS 法の特徴である下地の有機層を溶かさずに製膜が可能である利点を生かして、吸収帯の異なるドナー型高分子である P3HT と PSBTBT を用いて単セル中の積層もしくは多接合セルの検討を行なった。

発電層の積層（以下、スタック型）の検討で作製した素子の構造を示す（図 4.7）。スタック型のセル構造は、Glass / ITO / PEDOT:PSS(30nm) / PSBTBT:60PCBM / P3HT:60PCBM / LiF(1.0nm) / Al(80nm) である。活性層の膜厚は、PSBTBT:60PCBM / P3HT:60PCBM が 100nm/280nm、50nm/140nm、30nm/140nm の 3 種類を作製した。スタック型なお、参考としてそれぞれのドナー型高分子を単独で用いた OPV セル（以下、シングル型）も作製・評価を行なった。シングル型のセル構造は、Glass / ITO / PEDOT:PSS(30nm) / Polymer:60PCBM / LiF(1.0nm) / Al(80nm) である。

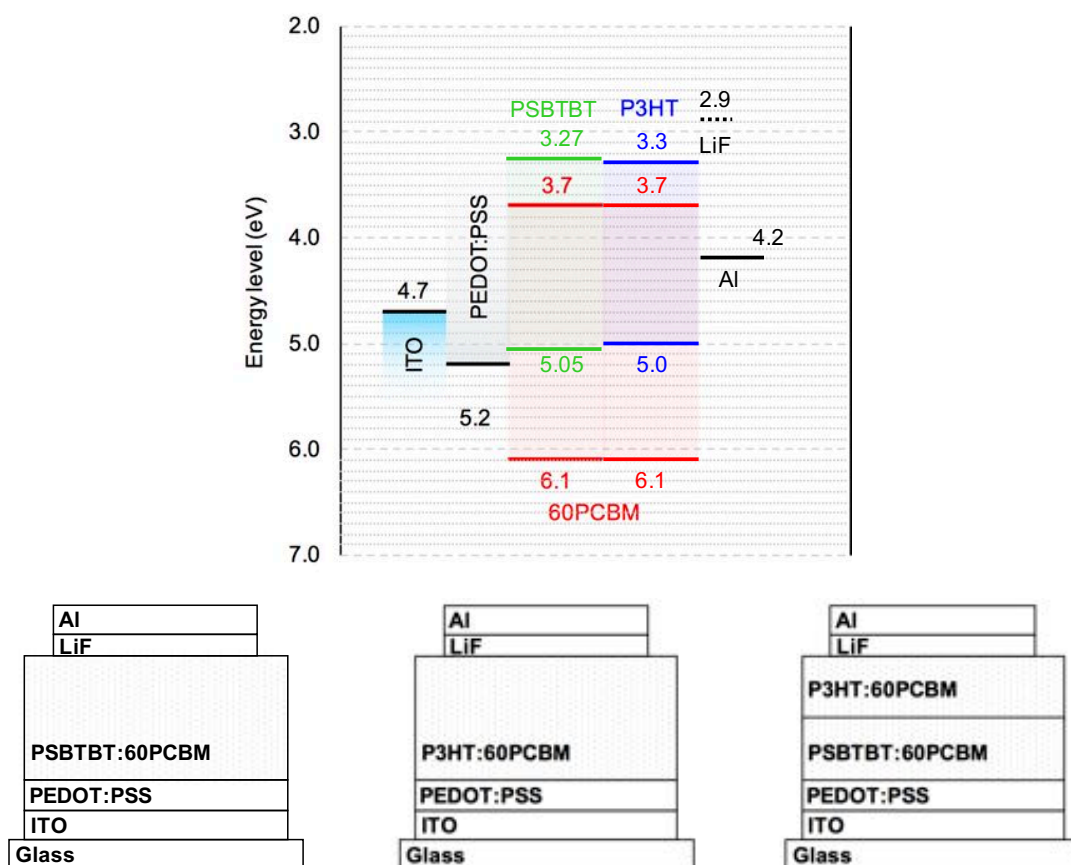


図 4.7: スピンコート法で作製したシングル型（左、中央）と ESDUS 法で作製したスタック型（右）の OPV セル構造とそのエネルギーバンドギャップ（上）

シングル型およびスタック型の OPV セルの擬似太陽光 1SUN 下での発電特性を示す（表 4.4、図 4.8）。

スタック型では開放電圧 V_{oc} は変わらず短絡電流密度 J_{sc} がそれぞれのシングル型の短絡電流密度 J_{sc} を足し合わせた値になることを期待した。しかし、実際には期待した短絡電流密度 J_{sc} の増加はなくむしろ減少している。エネルギーバンドギャップの相関からスムーズなキャリア移動を期待したが、スタック型では R_{sh} が低下しており生成したキャリアのうまく取り出せなかったことが示唆される。改善には、活性層のスタック界面でキャリア再結合が起こらないようにモルフォロジーおよびエネルギーバンドギャップの調整が必要である。

表 4.3: スピンコート法で作製したシングル型と ESDUS 法で作製したスタック型との OPV セルの発電特性

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)	R_s (Ω·cm ²)	R_{sh} (Ω·cm ²)
PSBTBT:60PCBM	0.55	9.50	0.38	2.02	3.1	7.47×10^1
P3HT:60PCBM	0.56	7.43	0.56	2.34	2.9	1.00×10^2
Stack(100/280)	0.59	5.88	0.33	1.16	113.3	6.91×10^5
Stack(50/140)	0.56	5.24	0.32	0.96	4.6	4.03×10^1
Stack(30/140)	0.09	5.18	0.27	0.13	4.0	4.67×10^0

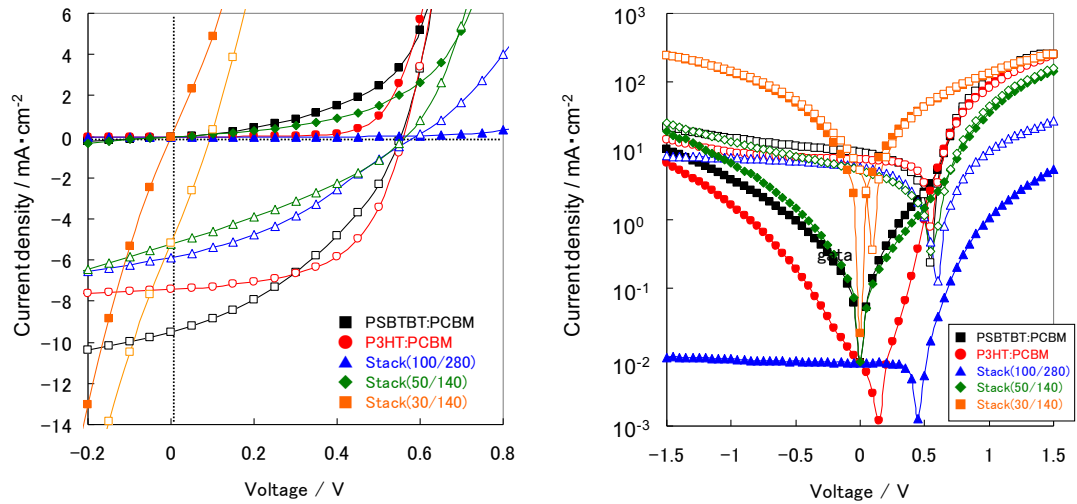


図 4.8: スタック型とシングル型の OPV セルの擬似太陽光 1SUN における J-V 特性
* 各条件におけるプロットは、○：1SUN 照射時の電流、●：暗電流を示す。

次に、入射光の効率的な吸収および多接合化による高い開放電圧を目指し、タンデム型 OPV セルの作製・評価を行う。OPV セルの多接合化（以下、タンデム型）の検討で作製した素子の構造を示す（図 4.9）。タンデム型のセル構造は、Glass / ITO / PEDOT:PSS(30nm) / PSBTBT:60PCBM / TiO₂ / PEDOT:PSS / P3HT:60PCBM / LiF(1.0nm) / Al(80nm) である。中間層には真空蒸着のみで形成するものなどのが用いられるが、今回は塗布の利点を生かすため TiO₂/PEDOT:PSS を用いた^[25-32]。TiO₂ 前駆体溶液はチタニウムイソプロポキシド、TTIP とイソプロパノール,IPA を任意の配合比で調整し、スピスコート法で塗布形成した。今回試作した OPV セルでは、濃度が (1)TTIP:0.056g, IPA:4.05g、(2)TTIP:0.056g, IPA:2.02g、(3)TTIP:0.056g, IPA:1.01g、(4)TTIP:0.056g, IPA:0.50g とし、TiO₂ の膜厚の異なる 4 種類の OPV セルを作製した。。

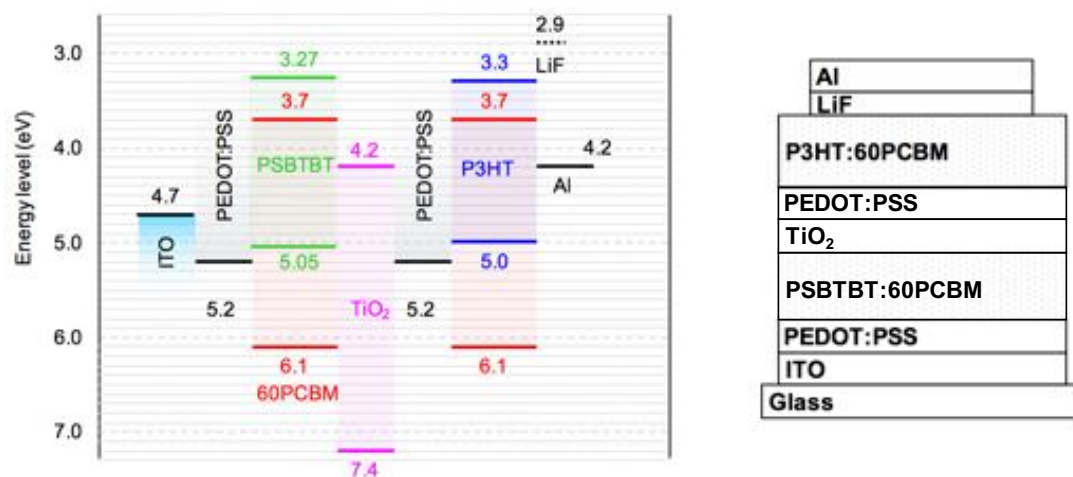


図 4.9: タンデム型の OPV セル構造とエネルギーバンドギャップ

次に、タンデム型の OPV セルの擬似太陽光 1SUN 下での発電特性を示す（表 4.4、図 4.10）。

タンデム型では J_{sc} は変わらずそれぞれのシングル型の V_{oc} を足し合わせた値になることを期待した。今回試作したタンデム型セルでは狙いの V_{oc} 増加が得られたが、 J_{sc} が全く得られなかった。 $-1.5V$ の負バイアス印加時には所望の電流密度が得られているが、試作した各タンデム型セルの直列抵抗 R_s が非常に高く、中間層がうまく機能していないことが示唆される。中間層でキャリア再結合が起こらないように TiO_2 および PEDOT:PSS の膜厚の調整およびエネルギーバンドギャップの調整が必要である。

表 4.4: ESDUS 法で作製したタンデム型の OPV セルの発電特性

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)	R_s (Ω·cm ²)	R_{sh} (Ω·cm ²)
Tandem(1)	1.45	0.13	0.05	0.01	49307	4.00x10 ⁶
Tandem(2)	1.17	0.58	0.06	0.04	13161	1.93x10 ⁶
Tandem(3)	1.10	0.50	0.06	0.03	15088	8.22x10 ⁶
Tandem(4)	1.32	0.74	0.06	0.05	25018	4.84x10 ⁶

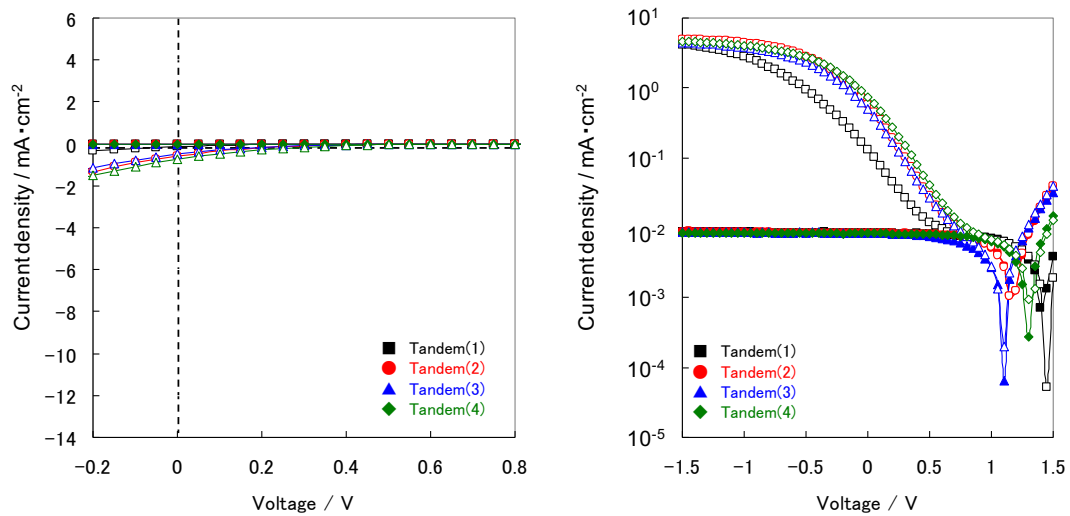


図 4.10: タンデム型 OPV セルの擬似太陽光 1SUN における J-V 特性

* 各条件におけるプロットは、○：1SUN 照射時の電流、●：暗電流を示す。

5 室内向け有機薄膜太陽電池の開発と展開

厚さ約 200nm の薄い有機膜を発電層とする有機薄膜太陽電池（以下、Organic Photovoltaics, OPV）は、既存の太陽電池にはない極薄軽量・フレキシブル・カラフル・自由な形状などの特徴を備えている。この有機膜は常温・大気圧下でインクジェット法などの印刷法を用いて塗布形成でき、セル・モジュールの構造が単純であるため低コスト化が可能な次世代の太陽電池として注目されている。

現状、OPV は可視光域のみに高い吸光係数を持つ有機化合物を光吸収層に用いるため赤外線を多く含む太陽光下での変換効率は 11.1 % と結晶シリコン太陽電池の半分以上に留まっており、住宅の屋根置きやメガソーラーへ適用するのは難しい^[6]。

しかし、光強度が太陽光の約 1000 分の 1 と微弱で可視光域の光しか含まない室内光下では OPV の薄い有機膜でも効率良く光を吸収・発電できる（図 5.1）。この点に着目し、主に室内での使用を想定した実用的な OPV モジュールを作製し、様々な光源や環境下で発電特性と耐久性の評価を行った。また、屋内向けの太陽電池としては電卓や腕時計などの用途が一般的であったが、今後は IoT/WSN 向けのセンサノードの自立電源としての用途が急激に拡大すると見込まれている。センサノードは温度・湿度・明るさ・人感などセンシングする対象や間隔によって、 μW からサブ mW 級の電力が必要である。これを太陽電池のみで賄うため、限られたパネル面積でより高出力・高耐久な太陽電池が求められており多種多様な太陽電池が開発されている。^[33-43]

今回、これらの用途にあった実用的な OPV モジュールについても作製と評価を行った。

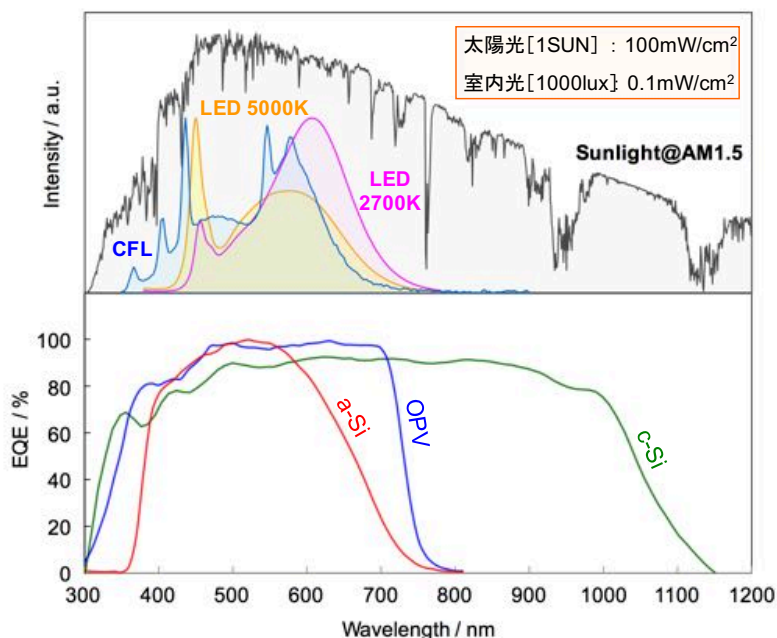


図 5.1: 室内光源および太陽光の発光スペクトルと各種太陽電池の外部量子効率

5.1 OPV モジュールの作製方法

OPV セルは、塗布形成した厚み 200nm の有機層を透明導電極と金属電極で挟んだ構造をしている。この OPV セルは大気雰囲気中の水分・酸素によって容易に劣化が起こるため、バリア膜として SiN を CVD で直に OPV セル上に積層している。さらに、スクラッチ耐性を確保するため、接着樹脂で厚み 50 μ m のカバーガラスとセルを形成したガラス基板を貼り合わせている。

今回、室内での使用に特化した OPV モジュールを作製するため、モジュール形状は電卓で用いられている室内向けアモルファスシリコン太陽電池（以下、a-Si）[サイズ：29.6mm × 11.8mm × 1.1mm、4 セル直列] と同じ形状の OPV を作製した。以下、OPV モジュールの作製手順を示す（図 5.2）。

1. ITO 付きガラス基板を IR レーザーで ITO をパターニングし、超音波洗浄を行う
2. スピンコート法により厚さ 200nm 有機層を基板全面に塗布形成する
3. 対極としてアルミニウム 厚み 130nm を高真空中で蒸着する。
4. 高真空中で高密度な酸素プラズマを基板全体に照射し、残渣有機層をエッチングする。
その後、パッシベーション膜として SiN を 1.5 μ m 基板全体に積層する。
5. スクラッチ耐性のために厚み 50 μ m の極薄ガラスを光硬化樹脂で基板に接着する。
6. ロールカットで基板を個片化し、導電ペーストを端子に塗布・接着する。

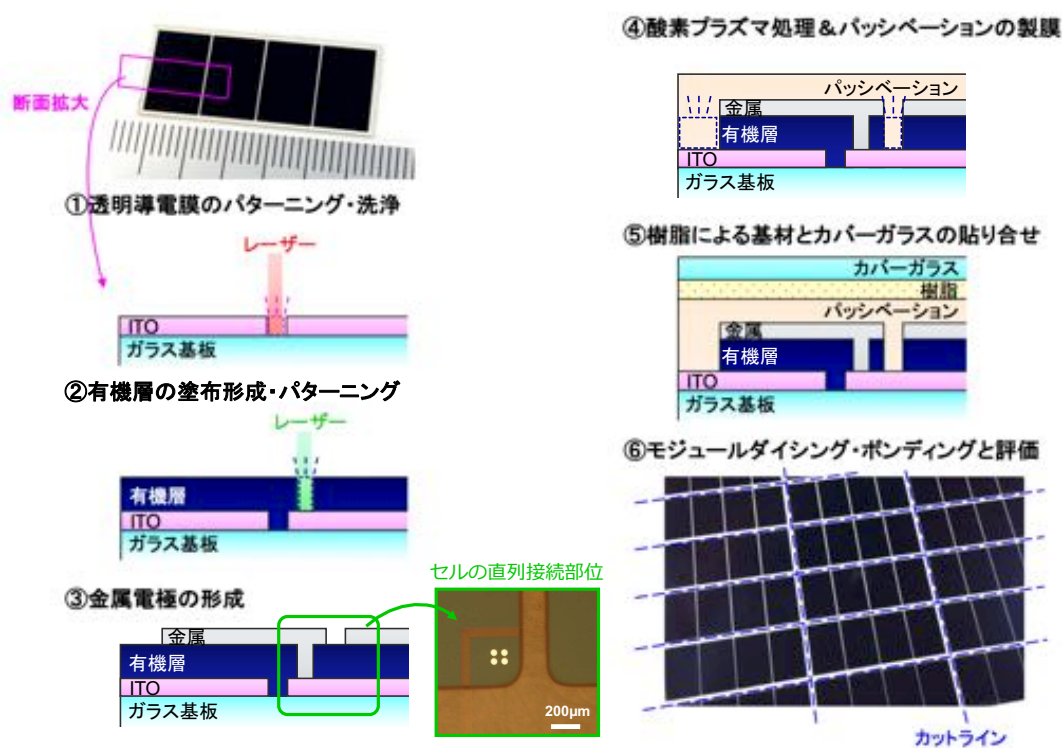


図 5.2: 室内用途向けに作製した OPV モジュールのプロセス

5.2 室内光下での発電特性を評価する測定系について

太陽電池の発電特性を議論するとき、業界標準として用いられる光源は擬似太陽光 1SUN AM1.5G ($100\text{mW}/\text{cm}^2$) である。一方、室内などの屋内で発電特性を議論する場合、業界標準としての光源はない。そこで、今回室内でよく用いられる光源である昼白色蛍光灯 (Panasonic FL10N 10 形 直管・スタータ形 フルホワイト色温度: 5000K、平均演色評価指数 Ra70) を用いた。明るさは昼白色蛍光灯 1000lux ($0.1\text{mW}/\text{cm}^2$) を標準として各種評価で用いた。その他、参照として室内光を LED 5000K (昼白色) と LED 2700K (電球色) などを用いて光源・照度・光入射角度を変えて評価を行った。

測定系は外光が入らないようにブラックボックスの筐体で覆われており、スリットで蛍光灯の並行光が照射できるようになっております。またステージは-90 度から+90 度に回転できるため各照度における入射角度を変えて測定する事が可能である。図 5.3 に、評価で用いた室内光測定装置の概要を示す。

また、参考として従来の擬似太陽光 1SUN ($100\text{mW}/\text{cm}^2$ 、120000lux) と減光フィルターを用いて曇り空に相当する擬似太陽光 0.35SUN ($35\text{mW}/\text{cm}^2$ 、50000lux) を用いて発電特性の評価を行なった。各測定には参照として室内用太陽電池として一般的に用いられているアモルファスシリコン太陽電池を同時に測定した。

室内光下での発電特性の指標としては、ある照度における変換効率ではなくモジュールから得られる発電量 (mW) もしくは有効発電面積あたりの発電量 (mW/cm^2) で比較および議論を行う。

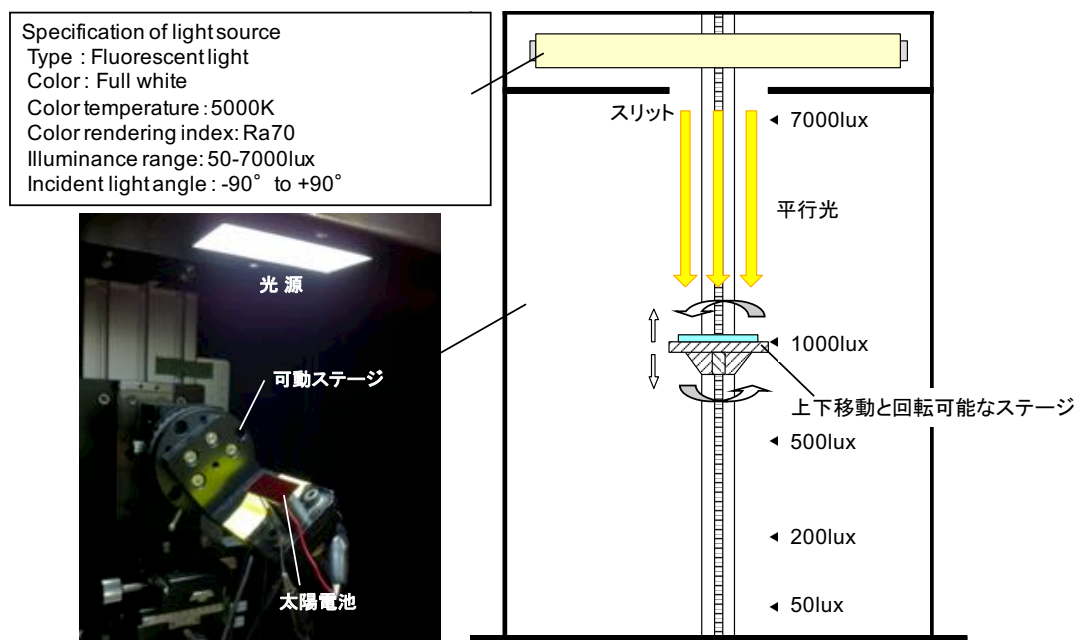


図 5.3: 室内光を用いた太陽電池の発電特性評価装置の概要図

5.3 OPV の発電特性について

主に電卓で用いられている室内向け a-Si [サイズ：29.6mm × 11.8mm × 1.1mm、4セル直列] の形状と同様の OPV を試作し、既存の室内向け太陽電池との比較を交えて昼白色蛍光灯 1000lux (0.1mW/cm²) における発電特性の評価を行った (図 5.4)。その他にカドミウムテルル太陽電池 (以下、CdTe) と低照度向けにセル組成を特化した色素増感太陽電池 (以下、DSC) を使用した (図 5.5)。

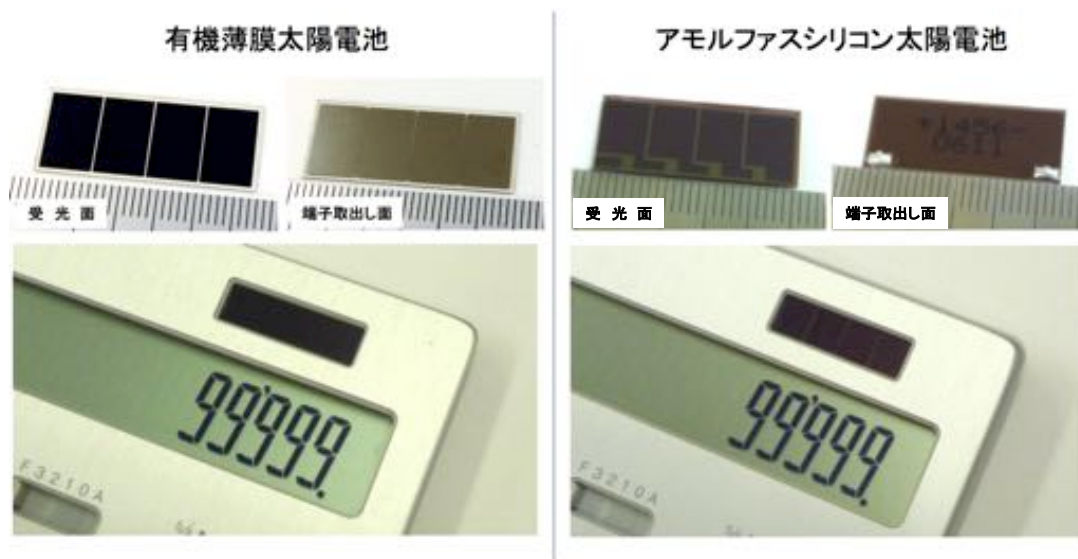
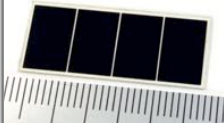


図 5.4: 主に電卓で用いられる a-Si と今回試作した OPV の外観比較 (表側/裏側)

				
	OPV	a-Si	CdTe	DSC
発電層の材料	高分子・フラーレン誘導体	a-Si	CdS / CdTe	TiO ₂ , Dye, Electrolyte
モジュールサイズ (mm)	29.6 × 11.8 × 0.46	29.6 × 11.8 × 1.1	29.6 × 11.8 × 1.1	29.6 × 11.8 × 1.4
受光面積 (mm ²)	291.0	245.7	245.7	207.3
セル直列数	4	4	4	4
重量 (mg/mm ² [1セル])	1.11	2.87	2.87	3.12

*室内光で最も高い発電特性が得られるように、色素・酸化チタン・電解液の成分・組成を最適化している

図 5.5: 室内向け各種太陽電池の外形寸法と重量、構成素材

屋内用途の太陽電池は家庭やオフィスの目立たない場所に設置される場合は、非常階段での明るさに相当する 50lux から家庭のリビングの明るさに相当する 200lux などの低照度下となる。一方、オフィスでは 500lux や光源の直下では 5000lux 以上と多種多様な明るさで使用されることを想定しなければならない。

基準の明るさである昼白色蛍光灯（5000K、Ra=70）を用いて各照度における電気特性の評価を行った。基準の明るさである 1000lux では OPV : 130.9 μ W(44.9 μ W/cm²)、a-Si : 87.7 μ W(35.7 μ W/cm²)、CdTe: 29.1 μ W(12.5 μ W/cm²)、DSC: 92.5 μ W(44.6 μ W/cm²) であった（図 5.6）。

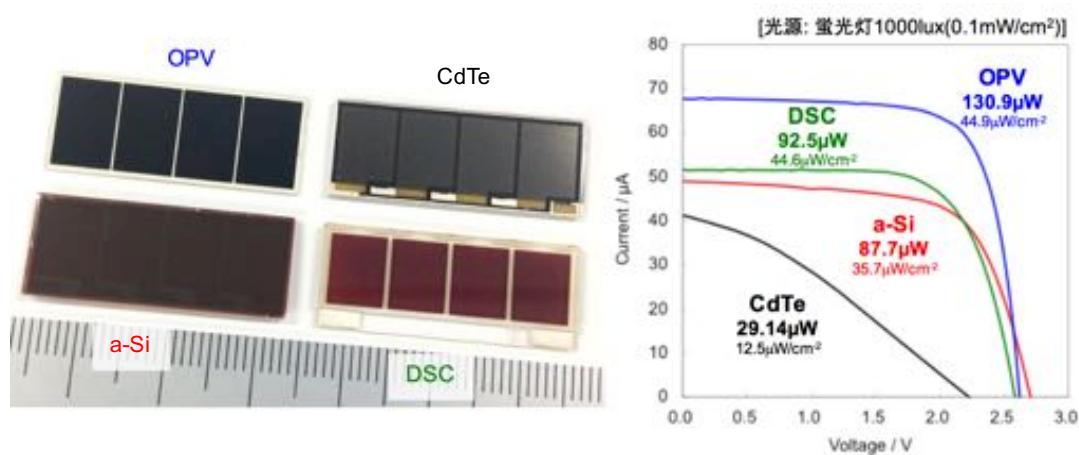


図 5.6: 室内向け各種太陽電池と蛍光灯 1000lux 下における各種太陽電池の I-V 特性

昼白色蛍光灯（5000K、Ra=70）を用いた低照度側では、OPV は a-Si と比較し 0.7 以上の高い曲線因子 FF と短絡電流密度 Jsc を持つため 2 割ほど高い発電量が得られる。また、擬似太陽光 1SUN（100mW/cm²）下での OPV の発電効率は 3.9% である。OPV の特徴として、夜間屋外に相当する非常に暗い光環境である 50lux から真夏の直射日光に相当する擬似太陽光 1SUN までそれらの光源の光強度に比例して出力が得られている 5.7。各照度別の I-V 特性を比較すると OPV では、リーク電流に相当する暗電流が非常に低くシャント抵抗が十分高いため、低照度でも入射光により得られた光起電流をロスなく取り出ためである（図 5.8）。

また、各室内光を用いた場合の電気特性について評価を行なった。昼白色に相当する蛍光灯 5000K および LED 5000K 下では a-Si 比で 1.6 倍と発電量の比較ではそれほど変わらないものの、電球色に相当する LED 2700K 下では 1.8 倍となった（図 5.9）。

OPV は可視光域（350-750nm）に対しブロードな外部量子効率を持ち、いずれの室内光ともスペクトルマッチングが良い。一方、600nm 前後にピークを持つ a-Si は青味 or 赤味の強い LED では十分に光を吸収できないため、このような差が生じている（図 5.10）。

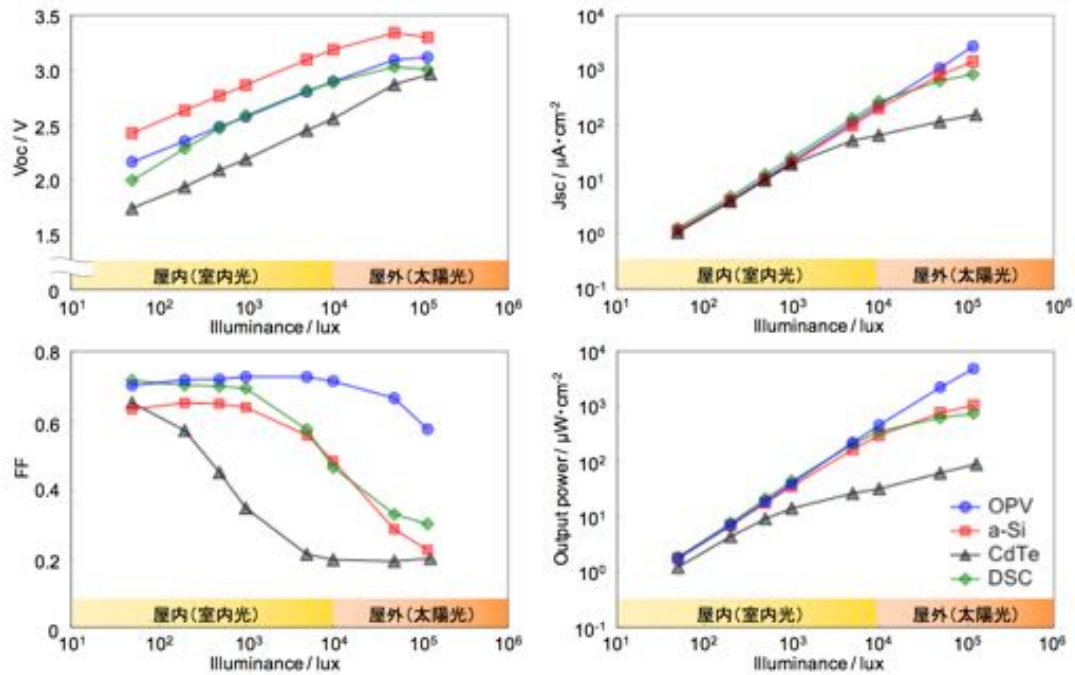


図 5.7: 室内向け各種太陽電池と蛍光灯 50 - 5000lux および擬似太陽光 50 - 130klux における各種太陽電池の I-V 特性

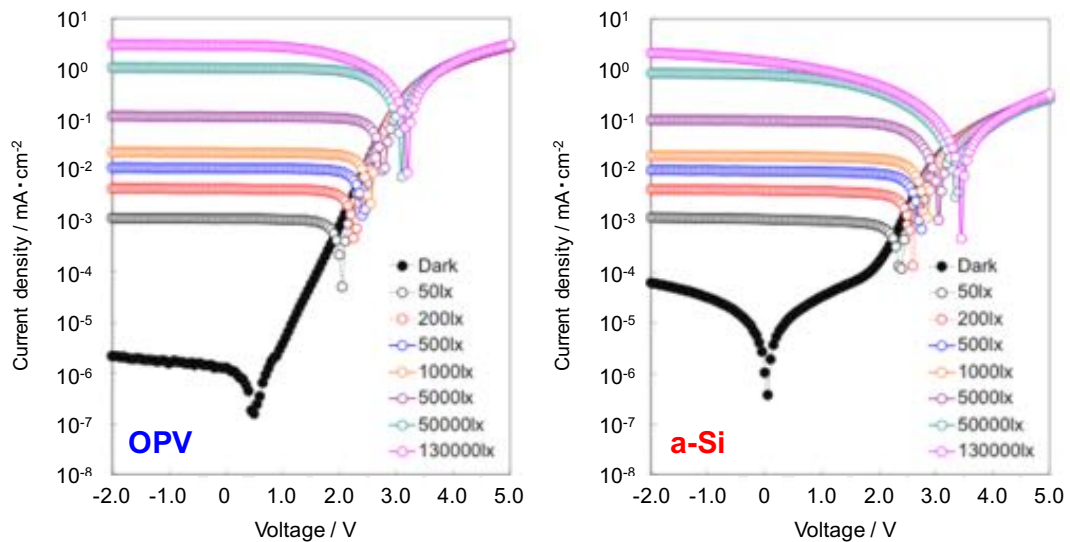


図 5.8: 電卓向け各種太陽電池における照度・光源別の J-V 特性
[光源: 蛍光灯 50-5000lux、擬似太陽光 50000(0.35SUN)-130000lux(1.0SUN)]

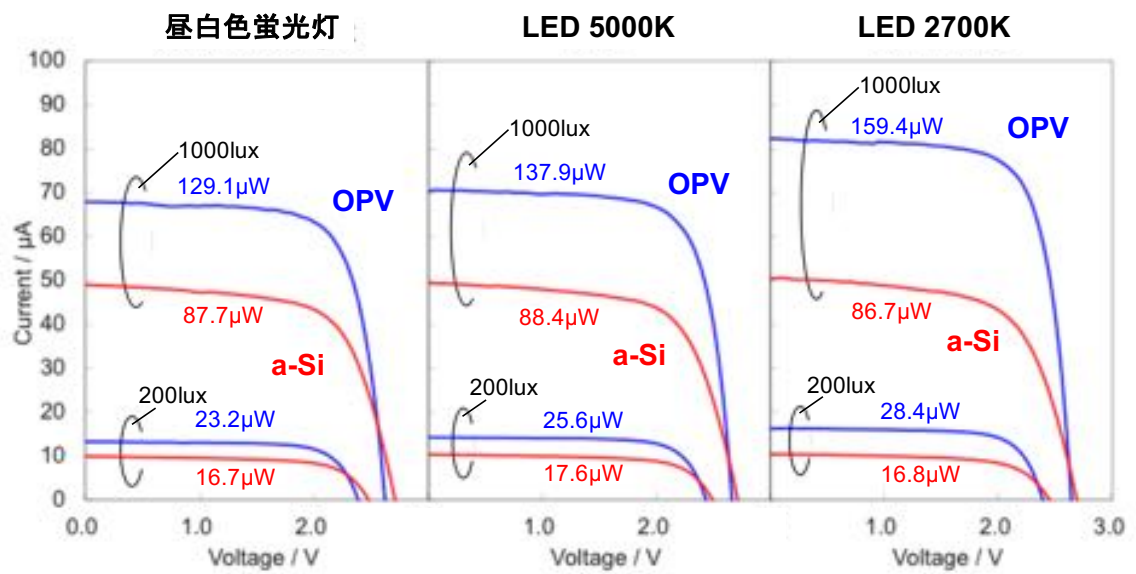


図 5.9: 色温度の異なる蛍光灯および LED における室内向け各種太陽電池の I-V 特性

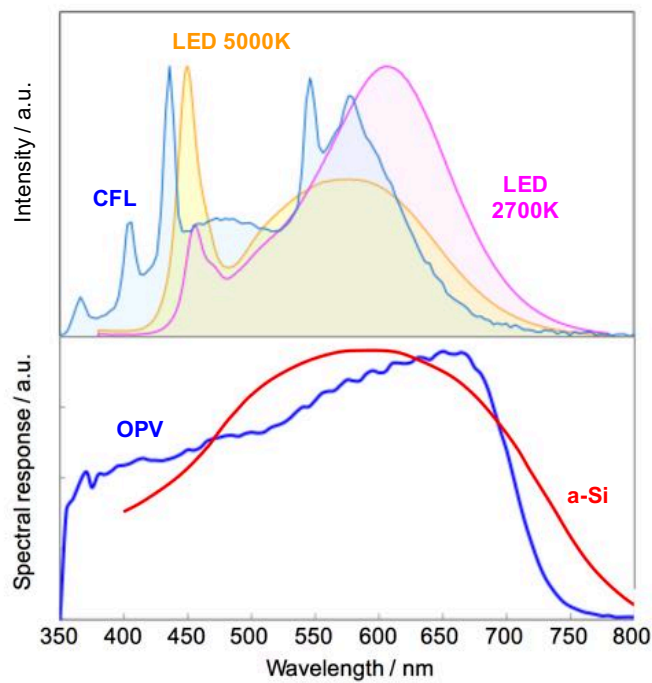


図 5.10: 色温度の異なる室内光源の発光スペクトルと太陽電池の分光感度特性

5.4 OPV の部分遮光について

太陽電池はセルの一部が影で遮られることで、発電特性が著しく低下することが知られている。比較的小さい今回の太陽電池でも、一般家庭において太陽電池の一部で光が遮られることが想定される。

今回、セルの一部をセル毎もしくはセル直列方向と平行に光を遮ることで発電特性がどのように変化するか評価した。

セル直列方向の遮光において、OPV と a-Si は遮光した面積分だけ発電量が低下する。一方、セルごとの遮光では a-Si がセルを 1 つ遮光するだけでほとんど発電しなくなるのに対し、OPV は発電量を 2 割近く維持するなど比較的良好な遮光耐性を示した（図 5.11）。

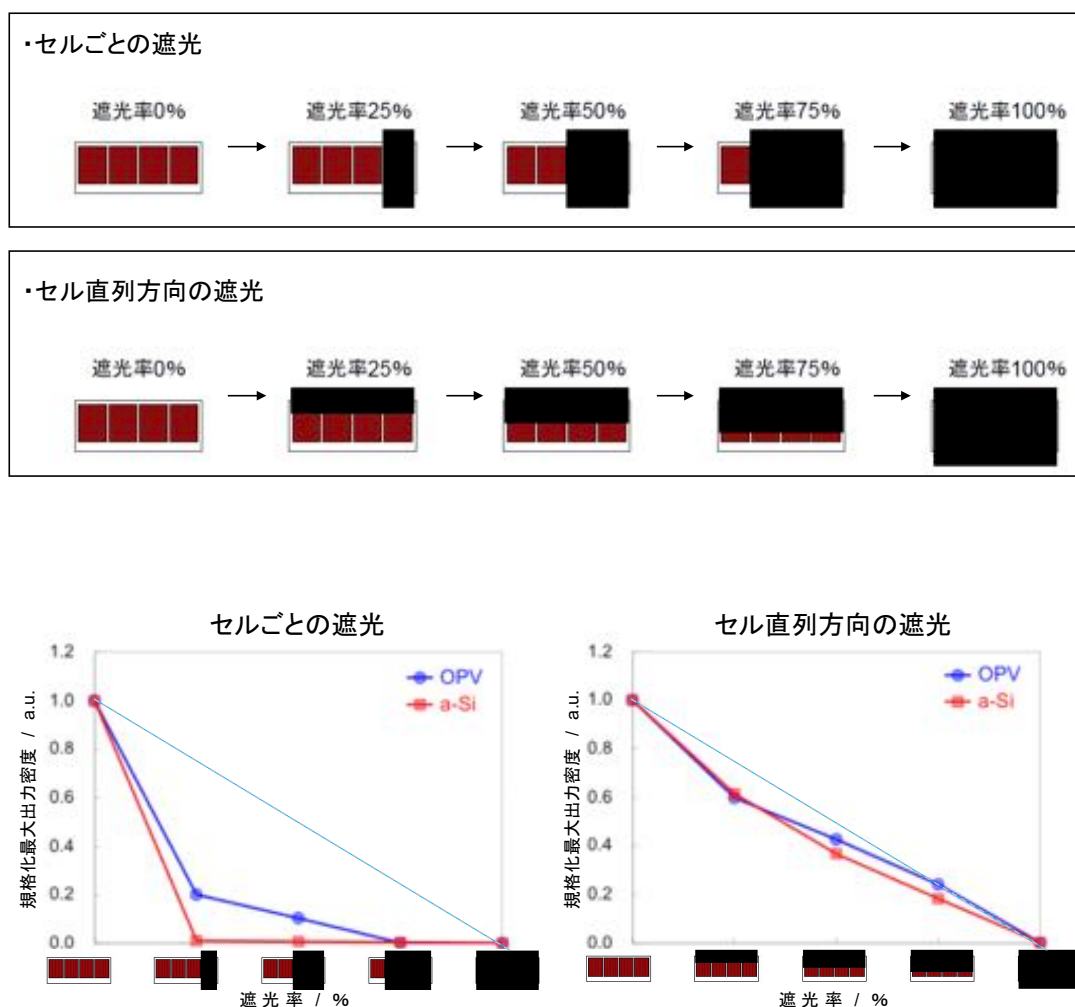


図 5.11: 各種太陽電池の遮光耐性の評価 [(左) セル毎、(右) セル直列方向と平行に遮蔽]

5.5 OPV の耐久性について

OPV の耐久性を評価するため、85 °C の環境炉に 1000 時間保管する耐熱性（高温保存）試験 JIS C 8938 B-1 を行ったところ、OPV は a-Si と同等の高い耐久性を示し、約 10 年以上に相当するモジュール寿命を確認した。また、擬似太陽光 1SUN(100mW/cm²) を用いた光連続照射試験では a-Si が試験開始 24h で発電特性が初期から 30% 以上急激に低下するのに対し、OPV ではそのような傾向が見られず、UV カットフィルムがなくても高い耐光性を持つ（図 5.12）。光照射光源に蛍光灯 10000lux(1.0mW/cm²) を用いた連続光照射試験でも OPV は劣化がほとんどなく、a-Si では初期で出力が低下する傾向が見られた（図 5.13）。

その他に熱衝撃試験 [-20 °C ⇄ +60 °C (急冷・急加熱) × 10 回]、温度サイクル試験 [-40 °C ⇄ +90 °C × 10 回]、耐熱試験 [70 °C × 500h]、耐湿試験 [60 °C/90 % RH × 500h]、低温試験 [-40 °C × 500h] などの民生用途の電子部品として必要な耐久性の規格（試験終了後の発電量の変化が初期値の ± 10% 以内）をクリアしている（図 5.14）。

未封止の OPV は、雰囲気中の水分や酸素によって電極もしくは有機層が容易に酸化劣化し、発電しなくなる。しかし、SiN などのパッシベーション膜などの個体封止を行い、外部からの水分・酸素を防ぐことで従来の太陽電池と同程度の高い耐久性を実現できることがわかった。

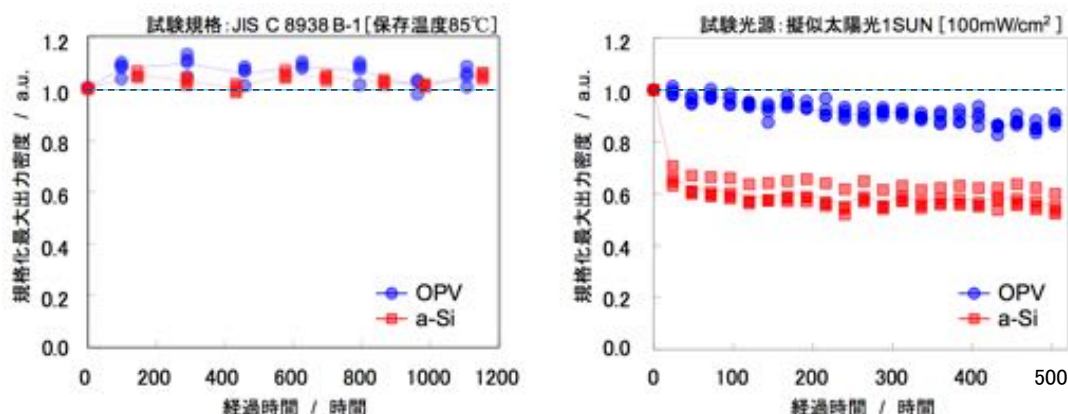


図 5.12: 耐熱性（高温保存）試験における発電量の時系列変化（左）と光連続照射試験における発電量の時系列変化（右）[評価光源：蛍光灯 10000lux, 素子の形状：電卓向け汎用形状]

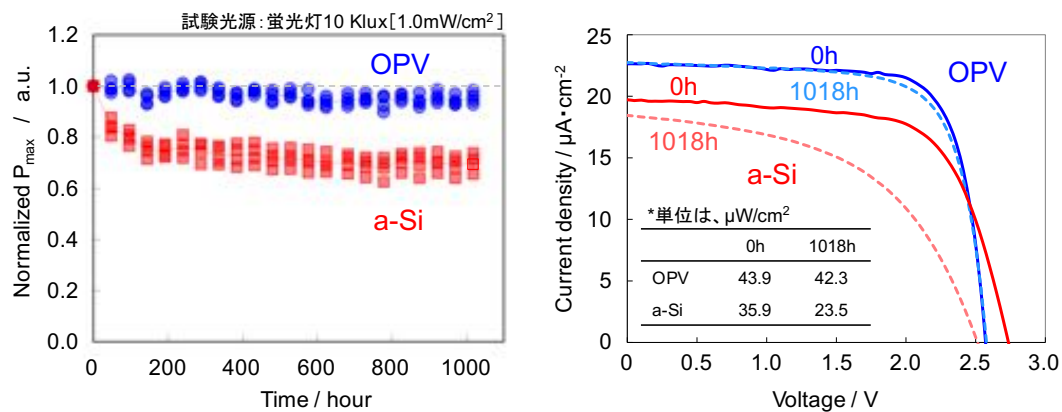


図 5.13: 昼白色蛍光灯 10klux を用いた光連続照射試験における発電量の時系列変化 [評価光源：蛍光灯 1000lux, 素子の形状：電卓向け汎用形状]

太陽電池の耐久性試験規格

試験項目	試験内容	OPV	a-Si
熱衝撃試験	-20℃ $\leftrightarrow$ +60℃(急冷・急加熱)×10回	OK	OK
温度サイクル試験	-40℃ $\leftrightarrow$ +90℃×10回	OK	OK
光照射試験	擬似太陽光1SUN×150h	OK	NG
耐熱性試験	70℃×500h	OK	OK
耐湿性試験	60℃/90%RH×500h	OK	OK
低温試験	-40℃×500h	OK	OK

以上の試験項目について、試験終了後、初期特性からの変動が10%以内であること。

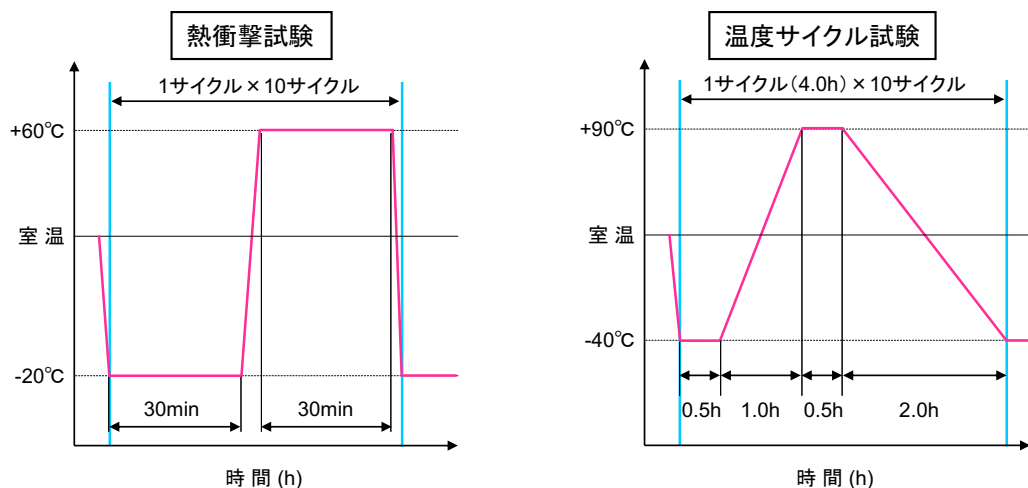


図 5.14: その他の耐久性試験項目と評価結果の一覧 [評価光源：蛍光灯 1000lux, 素子の形状：電卓向け汎用形状]

5.6 OPV 動作時の環境温度の影響について

太陽電池は発電時の環境温度によって発電量が著しく変化する例がある。そこで、環境温度が OPV の発電特性へ与える影響を評価するため、採光窓を設けた環境試験炉を用いて -40°C から $+90^{\circ}\text{C}$ まで 10°C おきに变化させ、蛍光灯 1000lux の光を当てた場合の各温度における太陽電池モジュールの J-V 特性を評価した (図 5.15)。

OPV は他方式の太陽電池と同様にモジュールの温度が高温になると出力が下がり、低温になると出力が上がる傾向があるが、その変化量が小さい。これは、ドナー型材料およびアクセプター型材料のバンドギャップが 1.0eV 以上とワイドバンドギャップであるため、熱キャリア発生によるロスが少ないためと考えられる。

基準となる環境温度 20°C における太陽電池の発電量 1.0 とした時、 90°C における発電量は OPV: 0.89 、a-Si: 0.82 であり、温度係数 [基準: 20°C 、範囲: $20\text{--}90^{\circ}\text{C}$] は OPV : $-0.156\%/^{\circ}\text{C}$ 、a-Si : $-0.257\%/^{\circ}\text{C}$ である。OPV は過酷な環境温度でも比較的安定した電源として使用できる (図 5.16、5.17)。

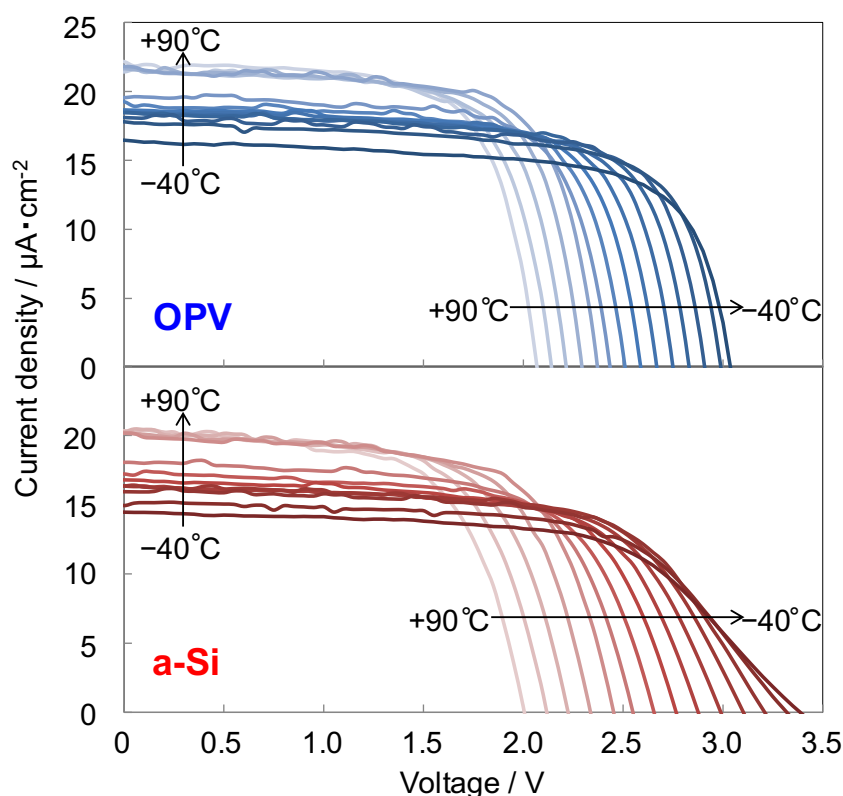


図 5.15: 各動作温度における電卓向け太陽電池モジュールの J-V 特性 [温度範囲: $-40 \rightarrow +90^{\circ}\text{C}$ 、評価光源: 蛍光灯 1000lux, 素子の形状: 電卓向け汎用形状]

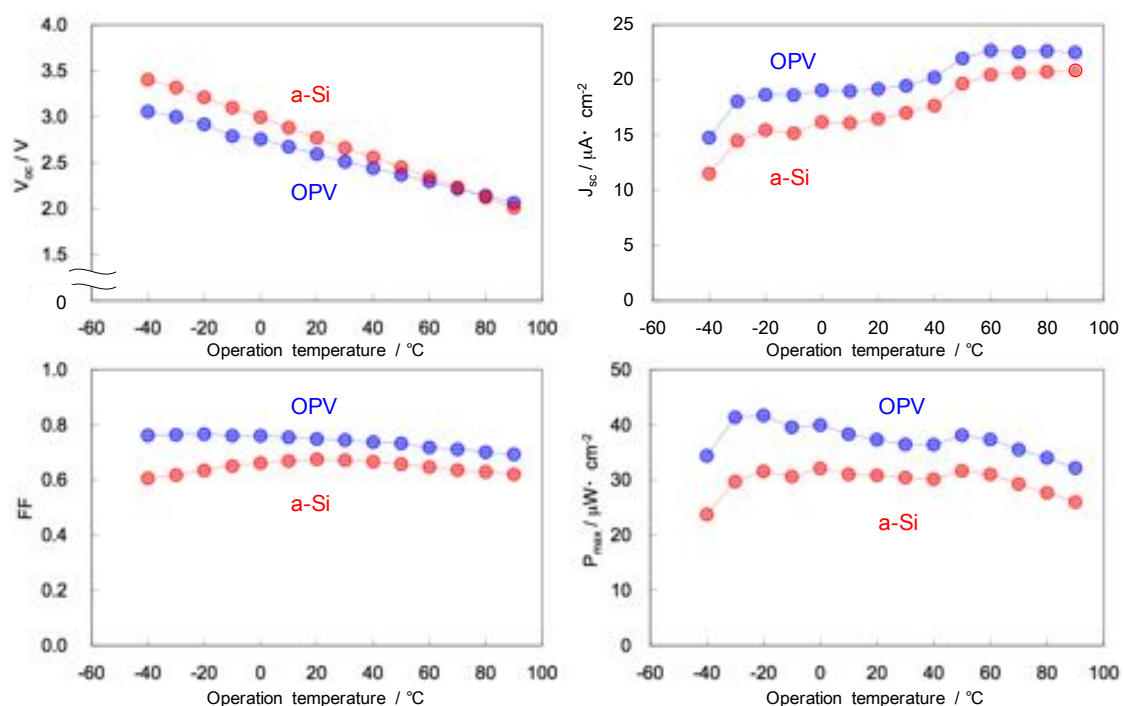


図 5.16: 各動作温度における電卓向け太陽電池モジュールの発電特性 [温度範囲: -40 → +90 °C、評価光源: 蛍光灯 1000lux, 素子の形状: 電卓向け汎用形状]

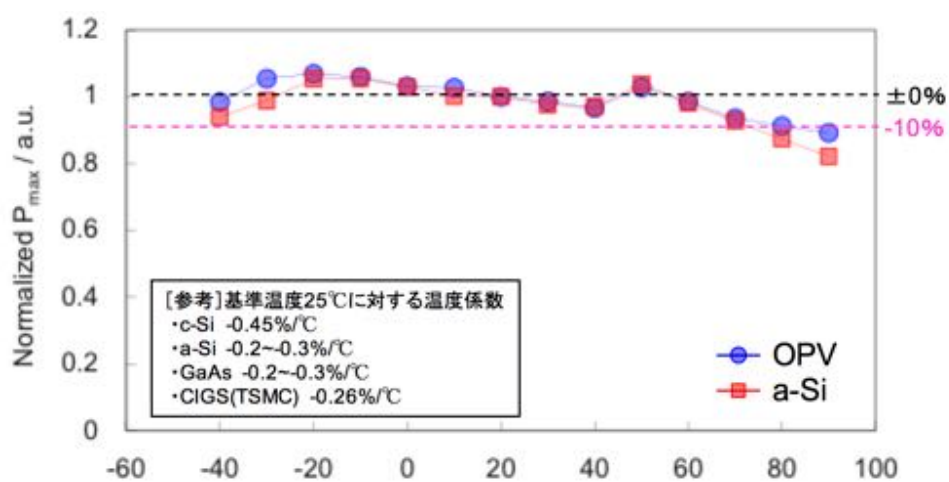


図 5.17: 各動作温度における発電量の変化率（基準温度: 20 °C） [温度範囲: -40 → +90 °C、評価光源: 蛍光灯 1000lux, 素子の形状: 電卓向け汎用形状]

5.7 OPV の特徴を活かした新しい用途開発

5.7.1 モバイル端末への用途開発

OPV の開発にあたって、電卓や腕時計などの既存の太陽電池の置き換えだけでなく優れた発電特性と色や形状を自由に選択できる意匠性を活かし、様々なモバイル機器向けの電源を応用できる。特に太陽電池を搭載できる形状・面積に限られ、室内と屋外の両方で使用するモバイル機器には有用である。民生用途の端末へ太陽電池を応用する場合、使用者が意識することがなく既存の端末の外観を損なわずに太陽電池を筐体に搭載する必要があるが、OPV は端末筐体の形状に合わせて搭載できる点で優れている（図 5.18）。

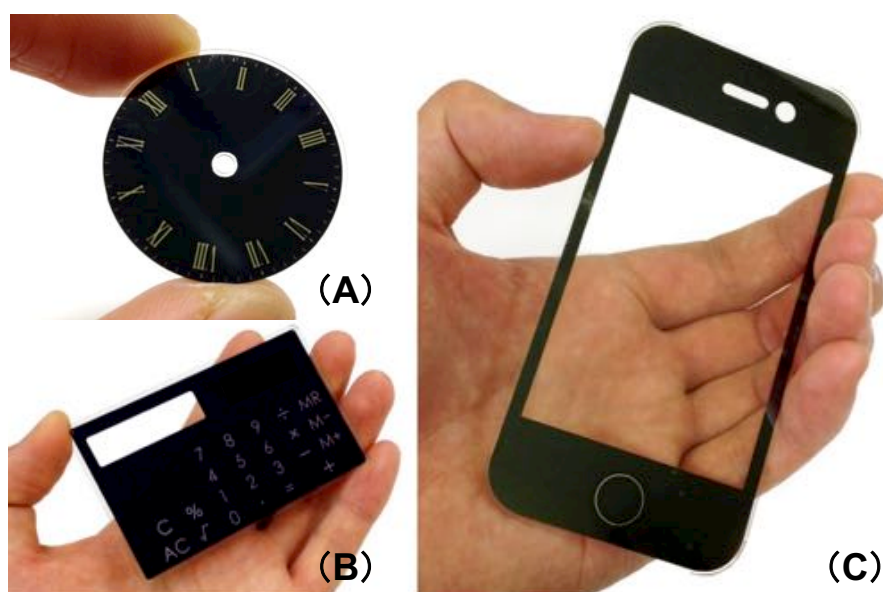


図 5.18: 形状の自由度を活かした OPV のモバイル端末機器への応用事例 (A) 腕時計の文字盤、(B) カード、(C) 携帯電話

従来のソーラー腕時計では、文字盤の意匠を施した光透過性のセラミック焼成体の下に太陽電池が設置されていたため、セラミック焼成体での透過で損失した光で発電をしていた。しかし、腕時計向け OPV では有機膜塗布後に文字盤を直接パターンニングすることで文字盤の意匠を施した太陽電池が可能となる。文字盤と太陽電池の一体化で軽量化および光ロスなく高い発電量が期待できる。また、意匠を施した円形の $\phi 26\text{mm}$ セル（有効発電面積：約 300mm^2 ）を任意に分割し直列接続することで、所望の電圧を得ることができる。比較的複雑な形状にもかかわらず、各光源・照度において電卓向け汎用形状と同等の有効発電面積あたりの発電量を確保している。

4 インチスマートフォン向けの太陽電池はベゼルと呼ばれる黒い塗料で形成された部位を OPV で形成している。発電量は蛍光灯 1000lux で 0.33mW 、蛍光灯 5000lux で 1.15mW であり、待機電力を賄うまでに至っておらずさらなる発電効率の向上が必要である。

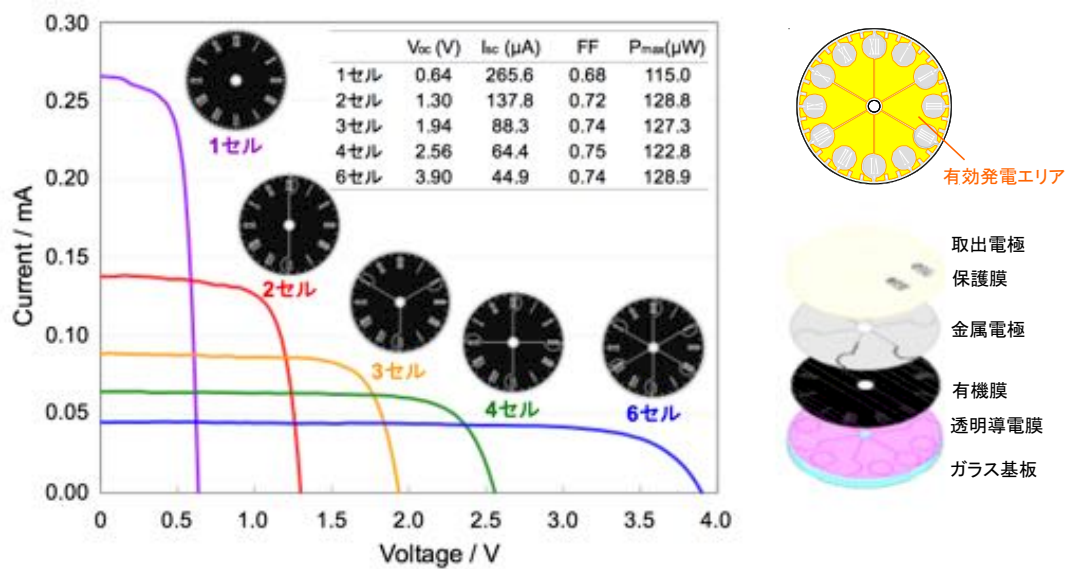
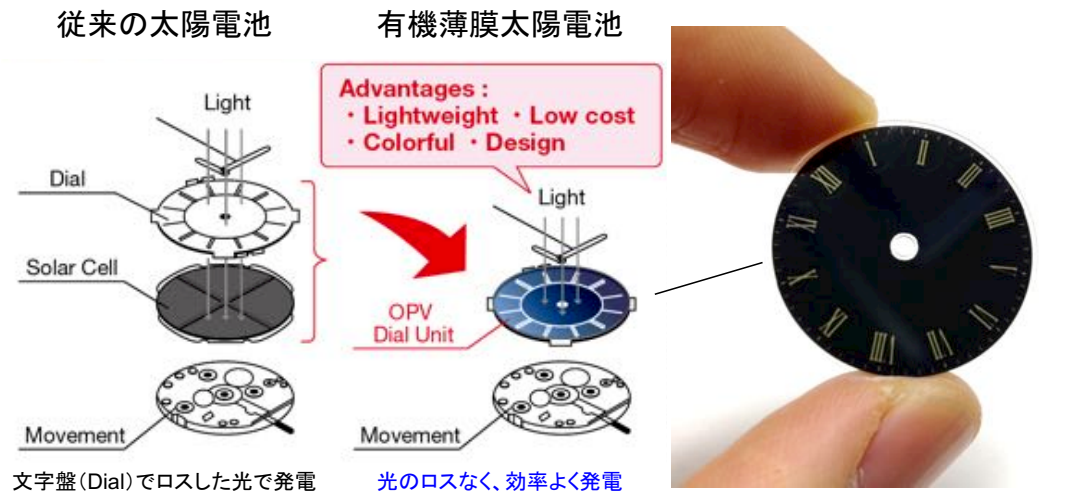


図 5.19: アナログ腕時計向け太陽電池の概要と蛍光灯 1000lux におけるアナログ腕時計向け太陽電池モジュールの I-V 特性

5.7.2 IoT/ワイヤレスセンサネットワークへの用途開発

OPV の特徴を活かした一例として、電池不要でメンテナンスフリーな無線センサネットワークの自立電源として OPV を利用した場合、太陽電池の占有面積が大きいセンサノードの小型化もしくはシステムの安定化が可能となる。

太陽電池の発電特性の違いがセンサノードにどのように影響するか評価するため、OPV もしくは a-Si をセンサノードに搭載し、蛍光灯の各照度におけるモニタリング評価を行った。センサノードには、太陽電池を内蔵することで屋内の微弱な光で電池レス動作が可能な EnOcean 規格の温度センサノード (EnOcean STM 431J) [2cm×7cm×t1.5cm] を用いた。

このノードは主に欧州でビルのオフィスなどの空調管理を目的に広く普及している。ノードは 10 秒おきに設置場所の室温をセンサで検知し、その室温データを受信機へ無線伝送するように設定している。太陽電池で発電した電力は、コンデンサへ一時的に充電され、センサ・制御 IC・RF トランシーバーを駆動している。温度センサノードの継続的な駆動には、電流 $13.5\mu\text{A}$ と電圧 2.1V が必要である。センサを変えることで、センシングの対象を温度・湿度・照度 (部屋の明るさ)、二酸化炭素濃度、磁気 (扉・ドアの開閉)、赤外線 (人感知) などに行うことが可能である。今後は、ホームセキュリティや植物プラントなどの産業向けへの応用が見込まれる。

今回、IoT への応用のため現行のワイヤレスセンサノードに組み込まれている a-Si と同形状・同仕様の OPV を作成した。外形寸法は、 $35.0\text{mm}\times 12.8\text{mm}\times t0.46\text{mm}$ で 8 セル直列のモジュールとなっている。各照度における I-V 特性と発電量を、図 5.20 に示す。

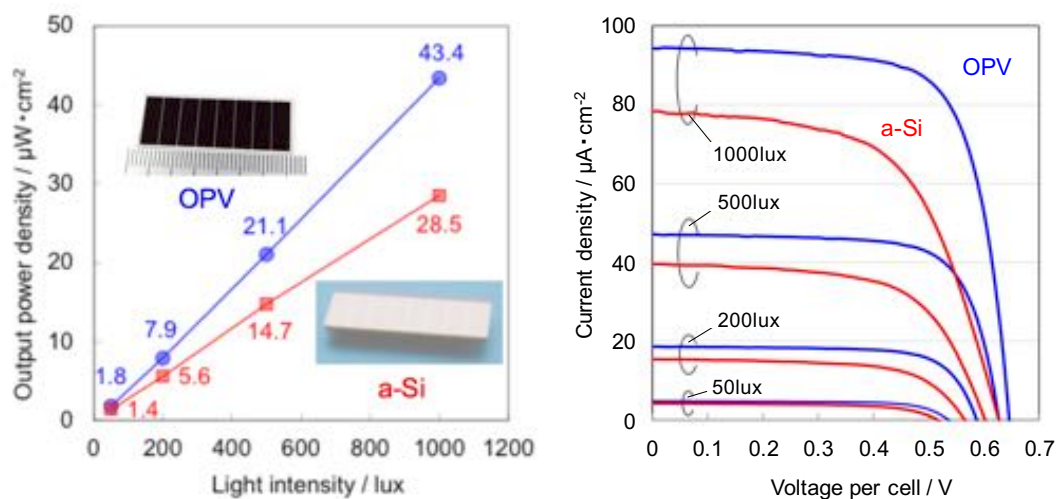


図 5.20: 各照度における IoT 向け太陽電池モジュールの J-V 特性 [評価光源: 蛍光灯 50, 200, 500, 1000lux, 素子の形状: IoT 向け専用形状]

次に、エネルギーハーベスタに a-Si を搭載した温度センサノードの蛍光灯 200lux における室温データの送信状態を示す。“No data transmitted” は、データ転送が行われず太陽電池のコンデンサにノードの駆動に必要な閾値電流が溜まるまでの充電期間を示す（図 5.21）。

データ送信率は太陽電池の性能（発電量）に依存する。OPV もしくは a-Si を搭載した温度センサノードを各照度における動作状況を、データ送信率“Data transmission rate = Transmitted point / All point”としてスコアの算出し、評価を行った。

蛍光灯 500lux では OPV と a-Si の両方がノードの連続駆動に必要な電力を供給できているが、蛍光灯 200lux では a-Si の発電量がノードの消費電力を下回るようになり、間欠動作となっている。一方、OPV は発電量が高いため安定して動作している。蛍光灯 100lux 以下の環境では、OPV と a-Si の両方が間欠動作となるが、OPV のデータ転送率は a-Si と比較して 30-40% 高い（図 5.21）。これは、各照度における太陽電池の発電量に比例している（図 5.20）。

発電量の多い OPV を用いることで、ワイヤレスセンサネットワークの動作安定性を向上することができた。

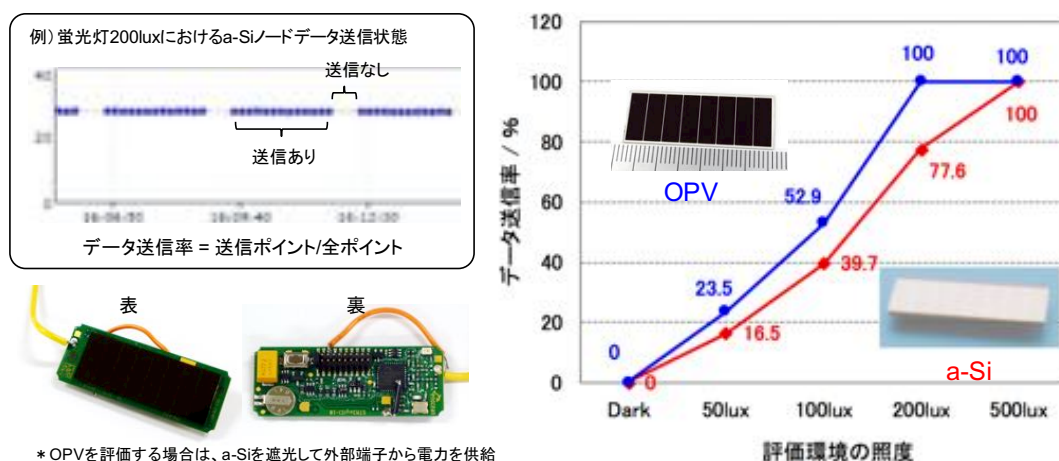


図 5.21: 使用した温度センサモジュール（EnOcean STM 431J）と各種太陽電池を搭載して照度別のデータ送信率を評価した結果

5.7.3 照度センサとしての応用

光起電力デバイスである OPV は入射光強度に比例した光起電流が得られるため、デバイスから得られる電流をモニタリングすることで照度センサとして利用できる。今回、無線センサネットワークで需要の高い照度センサ（Organic PhotoDetector, OPD）を太陽電池と同一基板上に形成することで、既存の a-Si と同等の発電量を維持したまま多機能化が可能である（図 5.22）。OPD のスペクトル応答は 650nm にピークを持ち、800nm 以上に感度がないため、ヒトの比視感度に近い。また、すべての照度で光強度に比例した電流が得られており、0.5 - 130klux まで定量できることがわかった。（図 5.23）。

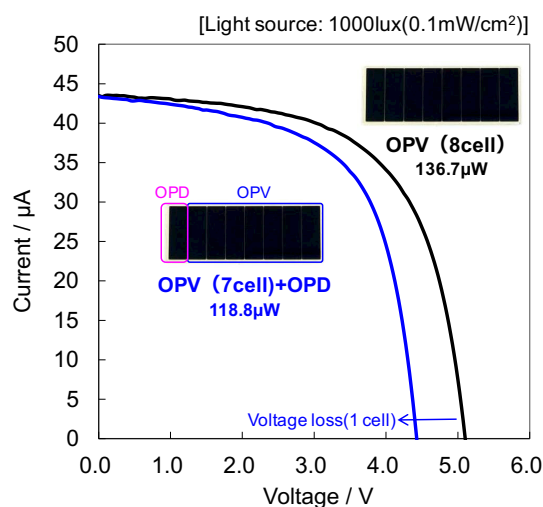


図 5.22: OPD 付き太陽電池モジュールの J-V 特性

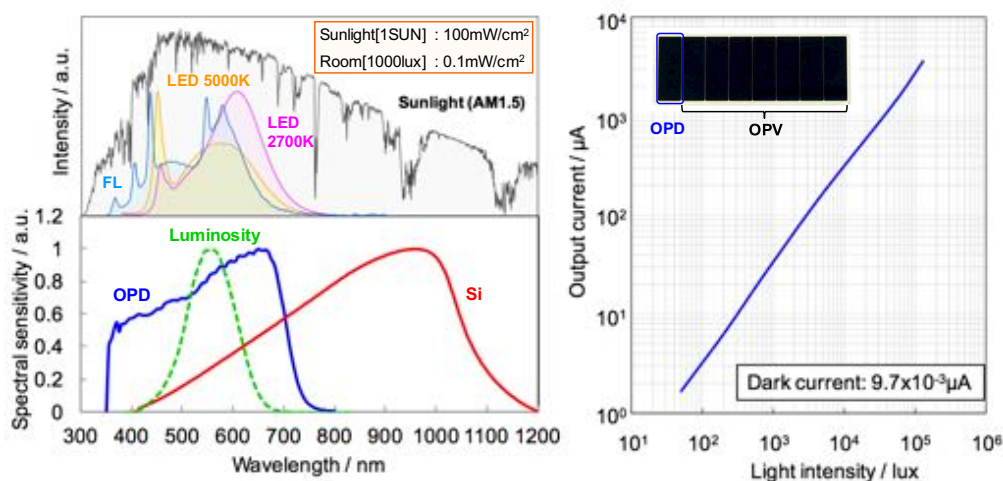


図 5.23: 作製した OPD の感度特性と I-L 特性

6 まとめ

OPVの活性層について、ESDUS法を用いて相分離構造の制御を行いつつ製膜中の基板温度制御を行うことで、膜モルフォロジーと発電特性の関係性を明らかにすることができた。今後、ESDUS法は溶液の組み合わせや濃度調整が自由にできるため、ホモ接合型OPVの作製やドーパ濃度および均一分散が難しいドーピング型OPVなどいままで作製が困難であったデバイスの試作・評価への道が拓けた。これら新しいデバイスから新たな知見が得られ、発電特性の向上や発電機構の解明に繋がることを期待している。

また、OPVの室内光における高い発電特性と優れた意匠性を生かした実用化への取り組みについて紹介した。特に、これから市場の拡大が見込まれるセンサネットワークへの応用を通じて、人々の暮らしの安心・安全・快適に貢献出来ることを期待している。

参考文献

- [1] 「電源別発電電力量の実績」電気事業連合会
- [2] 「住宅着工件数推移」国土交通省
- [3] 「再生可能エネルギー発電設備の導入状況について」経済産業省 資源エネルギー庁
- [4] 「世界の原子力発電開発の動向 2008 年 1 月現在」日本原子力産業協会
- [5] 「フィルム型アモルファス太陽電池」富士電機株式会社
- [6] M.A.Green, K.Emery, Y.Hishikawa, W.Warta, E.D.Dunlop, Solar cell efficiency tables (version 48), *Prog.Photovolt.Res.Appl.*, **24**, 905-913(2016)
- [7] 「有機太陽電池の光電変換効率の理論限界をシミュレーション (2013/12/20 プレスリリース)」独立行政法人 産業技術総合研究所
- [8] S.Sun, N.S.Sariciftci, Organic Photovoltaics Mechanisms, Materials, and Devices, *ACRCPRESSBOOK*, (2004)
- [9] C.W.Tang, Two- layer organic photovoltaic cell, *Appl.Phys.Lett*, **48**,183-185(1986)
- [10] G.Li, Y.Yao, H.Tang, V.Shrotriya, G.Yang, Y.Yang, " Solvent Annealing " Effect in Polymer Solar Cells Based on Poly(3-hexylthiophene) and Methanofullerenes, *Adv.Funct.Mater*, **17**, 1636-1644(2007)
- [11] T.Guo, T.Wen, G.L.Pakhomov, X.Chin, S.Liou, P.Yeh, C.Yang, Effects of film treatment on the performance of poly(3-hexylthiophene)/soluble fullerene-based organic solar cells, *ThinSolidFilms*, **516** (2008)3138-3142
- [12] T.Yamanari, T.Taima, J.Sakai, K.Saito, Highly Efficient Organic Thin-Film Solar Cells Based on Poly(3-hexylthiophene)and Soluble C70 Fullerene Derivative, *Jpn.J.Appl.Phys.* **47** (2008) 1230-1233

- [13] W.S.Shin , Y.M.Hwang , W.So , S.C.Yoon , C.J.Lee, S.Moon, Performance of P3HT/C70-PCBM Polymer Photovoltaic Devices According to Manufacturing Conditions, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, **491** 331-338 (2008)
- [14] P.Bolanda, S.S.Sunkavallia, S.Chennuria, K.Foea, T. Abdel-Fattahb, G.Namkoonga, Investigation of structural, optical, and electrical properties of regioregular poly(3-hexylthiophene) / fullerene blend nanocomposites for organic solar cells, *ThinSolidFilms* **518**(2010)1728-1731
- [15] W.Bagienski, M.C.Gupta, Temperature dependence of polymer/fullerene organic solar cells, *SolarEnergyMaterials&SolarCells* **95** (2011)933-941
- [16] T.Erd, U.Zhokhavets, G.Gobsch, S.Raleva, B.Stuhn, P.Schilinsky, C.Waldauf, C.J.Brabec, Correlation Between Structural and Optical Properties of Composite Polymer/Fullerene Films for Organic Solar Cells, *Adv.Funct.Mater.*, **15**, 1193-1196(2005)
- [17] G.Li, Y.Yao, H.Yang, V.Shrotriya, G.Yang, Y.Yang, "Solvent Annealing" Effect in Polymer Solar Cells Based on Poly(3-hexylthiophene) and Methanofullerene, *Adv.Funct.Mater.*, **17**, 1636-1644(2007)
- [18] 山本修平、北澤大輔、塚本遵（東レ株式会社）「斜め切削法と TOF-SIMS による有機薄膜太陽電池の内部構造解析」第 55 回応用物理学会 講演予稿集（2008 春）27p-C-1
- [19] 山城敏広「有機太陽電池の劣化解析（2010/8/10 プレスリリース）」独立行政法人 産業技術総合研究所
- [20] Z.Wang, D.Yokoyama, X.Wang, Z.Hong, Y.Yang, J.Kido, Highly efficient organic p-i-n photovoltaic cells based on tetraphenyldibenzoperiflanthene and fullerene C70, *EnergyEnviron.Sci.*, 2013, **6**, 249-255
- [21] M.Hiramoto, H.Fujiwara, M.Yokoyama, p-i-n like behavior in three-layerd organic solar cells having a co-deposited interlayer of pigments, *J.Appl.Phys.*, **72**(1992) 3781
- [22] Y.Aoki, M.Shakutsui, K.Fujita, Stacking layered structure of polymer light emitting diodes prepared by evaporative spray deposition using ultradilute solution for improving carrier balance, *ThinSolidFilms* **518**(2009)493-496
- [23] R.Maeda, T.Iwamoto, M.Shakutsui, K.Fujita, Bulk heterojunction photovoltaic cells prepared by evaporative spray deposition using ultradilute solution technique, *Journalofphotopolymerscienceandtechnology*, **22**, **4**, (2009) 525-528
- [24] M.Shakutsui, T.Iwamoto, K.Fujita, Bulk-Heterojunction Photovoltaic Cells with Donor-Acceptor Ratio Varied across the Film Prepared by Evaporative Spray Deposition Using Ultradilute Solution Method, *Jpn.J.Appl.Phys.* **49** (2010) 060207

- [25] J.You, L.Dpu, K.Yoshimura, T.Kato, K.Ohya, T.Moriarty, K.Emery, C.Chen, J.Gao, Y.Yang, A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency, *NatureCommunications* **2411** (2013) 43446
- [26] L.Dou, J.You, J.Yang, C.C.Chen, Y.He, S.Murase, T.Moriarty, K.Emery, G.Li, Y.Yang, Tandem polymer solar cells featuring a spectrally matched low-bandgap polymer, *NaturePhotonics* **6** (2012) 180-185
- [27] J.Yang, R.Zhu, Z.Hong, Y.He, A.Kumar, Y.Li, Y.Yang, A robust inter-connecting layer for achieving high performance tandem polymer solar cell, *Adv.Mater.* **30** (2011) 3465-3470
- [28] S.Sista, Z.Hong, L.M.Chen, Y.Yang, Tandem polymer photovoltaic cells - current status, challenges and future outlook, *Energy.Environ.Sci.* **4** (2011) 1606-1620
- [29] S.Sista, M.H.Park, Z.Hong, Y.Wu, J.Hou, W.L.Kwan, G.Li, Y.Yang, Highly efficient tandem polymer solar cell, *Adv.Mater.* **22** (2010) 380-383
- [30] J.Y.Kim, K.Lee, N.E.Coates, D.Moses, T.Nguyen, M.Dante, A.J.Heeger, Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing, *Science* **317** (2007) 222
- [31] G.Dennler, H.J.Prall, R.Koeppel, M.Egginger, R.Autengruber, N.S.Sariciftci, Enhanced spectral coverage in tandem organic solar cells, *Appl.Phys.Lett.* **89** (2006) 073502
- [32] J.Xue, S.Uchida, B.P.Rand, S.R.Forrest, Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions, *Appl.Phys.Lett.* **85** (2004) 5757
- [33] R.Steim, T.Ameri, P.Schilinsky, C.Waldauf, G.Dennler, M.Scharber, C.J. Brabec, Organic photovoltaics for low light applications, *SolarEnergyMaterials&SolarCells* **95** (2011) 3256-3261
- [34] N.Sridhar, D.Freeman, A Study of Dye Sensitized Solar Cells under Indoor and Low Level Outdoor Lighting: Comparison to Organic and Inorganic Thin Film Solar Cells and Methods to Address Maximum Power Point Tracking, *26thEUPVSECProceedings* (2011) 232-236.
- [35] B.Minnaert, P.Veelaert, Proc. The appropriateness of organic solar cells for indoor lighting conditions, Proc. *SPIE7722, OrganicPhotonicsIV*, **77221P** (2010)
- [36] A.Sacco, L.Rolle, L.Scaltrito, E.Tresso, C.F.Pirri, Characterization of photovoltaic modules for low-power indoor application, *AppliedEnergy* **102**(2013) 1295-1302
- [37] B.Minnaert, P.Veelaert, A Proposal for Typical Artificial Light Sources for the Characterization of Indoor Photovoltaic Applications, *Energies* **7**(2014) 1500-1516

- [38] F.D.Rossi, T.Pontecorvo, T.M.Brown, Characterization of photovoltaic devices for indoor light harvesting and customization of flexible dye solar cells to deliver superior efficiency under artificial lighting, *AppliedEnergy* **156**(2015) 413-422
- [39] S.Mori, T.Gotanda, Y.Nakano, M.Saito, K.Todori, M.Hosoya, Investigation of the organic solar cell characteristics for indoor LED light applications, *Jpn.J.Appl.Phys.* **54** (2015) 071602
- [40] Y.Aoki, Organic Photovoltaics for the Indoor Use, *31stEUPVSECProc.* (2015) 1149-1152
- [41] Y.Li, N.J.Grabham, S.P.Beeby, M.J.Tudor, The effect of the type of illumination on the energy harvesting performance of solar cells, *SolarEnergy* **111** (2015) 21-29
- [42] H.K. H.Lee, Z.Li, J.R.Durrant, W.C. Tsoi, Is organic photovoltaics promising for indoor applications?, *Appl.Phys.Lett.* **108**, 253301 (2016)
- [43] Y.Aoki , Polymer Solar Cells for Indoor Energy Harvesting, *MRSAdvances*, Volume 1, Issue 14, (2016) 931-936

謝辞

この研究は、九州大学機能有機材料研究室で博士論文のテーマとして行われたものである。本研究を進めるにあたり、終始多大なるご指導を賜った藤田克彦准 教授に感謝します。本論文の審査において、快く副査を引き受けて頂きました量子プロセス理工学専攻 服部 励治 教授と物質理工学専攻 永長久寛 教授に厚く御礼申し上げます。

研究活動を進めるにあたり真摯に的確な助言と指導をしてくださいました赤對真人 博士には深謝いたします。また、研究生生活を楽しく過ごせたのも先輩、同輩のお陰です。この場を借りて感謝します。

最後に、経済的に精神的に大学院生活を支えてくれた妻 瑞枝と息子 聡一に感謝します。