

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5487312号
(P5487312)

(45) 発行日 平成26年5月7日(2014.5.7)

(24) 登録日 平成26年2月28日(2014.2.28)

(51) Int.Cl.	F I
H O 1 L 31/10 (2006.01)	H O 1 L 31/10 A
H O 1 L 51/42 (2006.01)	H O 1 L 31/04 D

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2012-530291 (P2012-530291)	(73) 特許権者	390039413
(86) (22) 出願日	平成22年9月28日 (2010.9.28)		シーメンス アクチエンゲゼルシャフト
(65) 公表番号	特表2013-506282 (P2013-506282A)		Siemens Aktiengesellschaft
(43) 公表日	平成25年2月21日 (2013.2.21)		ドイツ連邦共和国 D-80333 ミュンヘン ヴィッテルスバッハープラッツ 2
(86) 国際出願番号	PCT/EP2010/064354		Wittelsbacherplatz 2, D-80333 Muenchen, Germany
(87) 国際公開番号	W02011/039182	(74) 代理人	100075166
(87) 国際公開日	平成23年4月7日 (2011.4.7)		弁理士 山口 巖
審査請求日	平成24年8月2日 (2012.8.2)	(74) 代理人	100133167
(31) 優先権主張番号	102009043348.1		弁理士 山本 浩
(32) 優先日	平成21年9月29日 (2009.9.29)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機フォトダイオード中の光活性層のための材料、それへの使用及び有機フォトダイオード

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(グアイアズレン) - (2, 6 - ジメトキシ - 4 - ジヘプチルアミノフェニル) - スクアライン又はビス - (2, 6 - ジメトキシ - 4 - ジヘプチルアミノフェニル) - スクアラインを含有する、電子受容性成分と電子供与体成分とのバルクヘテロ接合から成る、有機フォトダイオードの光活性層のための材料。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の材料の有機フォトダイオードへの使用。

【請求項 3】

基板、下部電極、有機バルクヘテロ接合、上部電極そして最後に封止層を、備えてなる有機フォトダイオードであって、有機バルクヘテロ接合が、(グアイアズレン) - (2, 6 - ジメトキシ - 4 - ジヘプチルアミノフェニル) - スクアライン又はビス - (2, 6 - ジメトキシ - 4 - ジヘプチルアミノフェニル) - スクアラインを、含有している有機フォトダイオード。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機フォトダイオード中の光活性層のための新規な材料、該材料の使用及び

20

有機フォトダイオードに関する。

【背景技術】

【0002】

有機フォトダイオードは、例えば特許文献1から公知である。そこには、安価に市販されているシリコン系トランジスタを有する、基板としての、市販のトランジスタマトリクス上に、パッシベーション層を用いて構成されている有機フォトダイオードが開示されている。有機フォトダイオード自体は、前記基板上の少なくとも一つの第1の電極層を、その上の有機活性層を有し、その上に第2の電極層が設けられており、そして最終的に封止層が設けられている。

【0003】

この公知の有機活性層は、正孔伝導体を電子注入材料と結合させる、いわゆる有機バルクヘテロ接合を有する。

【0004】

しかしながら、この公知のフォトダイオードは、UV/可視スペクトル域にのみ適しており、従って、より長い波長を吸収するフォトダイオードを提供することが求められている。

【0005】

目下のところ、750nm~1,000nmの近赤外域での有機フォトダイオードのための効率的な吸収体は、市販されていない。このスペクトル域は、とりわけ、光学的工業用センサにとって重要である。

【0006】

有機太陽電池へのスクアラインの使用は、少し前から、3件の刊行物；非特許文献1、更に非特許文献2、そして最後に非特許文献3、によって知られている。

【0007】

しかしながら、そこに開示されたスクアラインの使用は、700nmを上回る波長スペクトルにおける量子効率が不十分な20%しかないことから、暗電流が過大であることが示されていたために、又は、問題となっている700nmを超える波長域が全く対象にされていなかったために、有機フォトダイオードにおいて、上記所望の効果をもたらさなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】欧州特許出願公開第06792696.4号明細書

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】Fabio Silvestri、Michael D. Irwin、Luca Beverina、Antonio Facchetti、Giorgio A. Pagani及びTobin J. Marks著；J. Am. Chem. Soc. 誌、Article ASAP；HYPERLINK "<http://pubs.acs.org>" <http://pubs.acs.org>、2008年12月16日付；標題「Efficient Squaraine based Solution processable Bulk-Heterojunction Solar Cells」

【非特許文献2】Anthony Burke、Lukas Schmidt-Mende、Seigo Ho及びMichael Graetzel著；Chem. Commun. 誌、2007年、234-236、標題「A novel blue dye for near-IR "dye-sensitised" solar cell applications」

【非特許文献3】Siyi Wang、Elizabeth I. Mayo、M. Dolores Perez、Laurent Griffe、Guodan Wei、Peter I. Djurovich、Stephen R. Forrest、Mark

10

20

30

40

50

E. Thompson 著、APPLIED PHYSICS LETTERS 誌、94、
233304、2009、標題「High efficiency organic p
hotovoltaic cells based on a vapour depo
sited squaraine donor」

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

従って、本発明の課題は、700nmからの波長域における十分に高い量子効率と、典型的には1～10Vの阻止電圧範囲における僅かな暗電流とを、示す有機フォトダイオードの光活性層のための材料を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

従って、本発明の対象は、供与体置換された芳香族置換基を電子供与体成分として有する一連のスクアラインから成る化合物を含有する、電子受容性成分と電子供与体成分とのバルクヘテロ接合から成る、有機フォトダイオードの光活性層のための材料である。更に本発明の対象は、このような材料の、有機フォトダイオードへの、使用であり、そして最後に、本発明の対象は、基板、下部電極、有機バルクヘテロ接合、上部電極、そして最後に封止層を、備えてなる有機フォトダイオードである。

【0012】

驚くべきことに、高分子吸収体を含んでなる有機フォトダイオードの暗電流挙動を、バルクヘテロ接合中において、問題のない程度に損なうに過ぎないか又は全く損なうことのないスクアラインを見出すことができた。このことは、過大な暗電流を引き起こすことから、これまで、スクアラインはフォトダイオードには適さないと考えられていただけに、なおさら驚きである。

20

【0013】

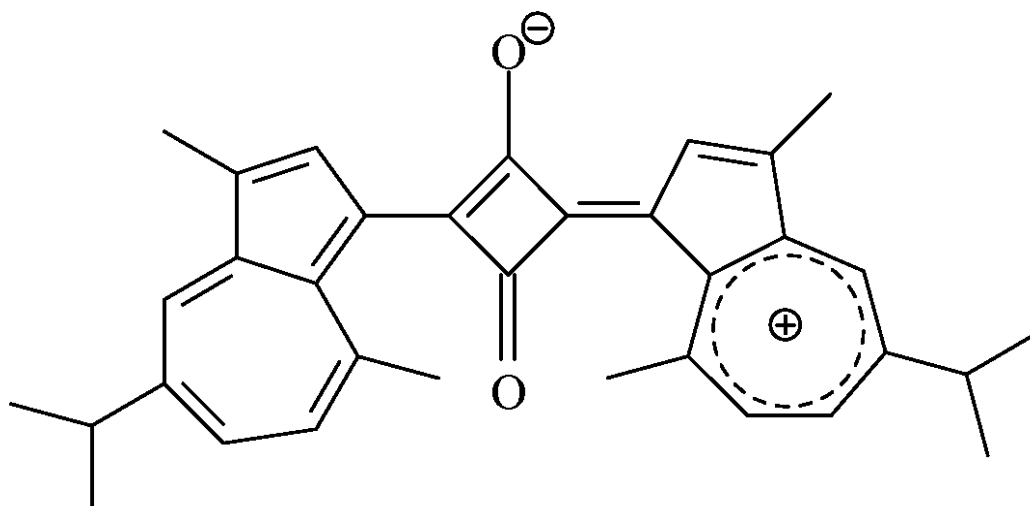
本発明の有利な実施形態によれば、電子を与えるもの、つまり、正孔伝導体又は電子供与体成分は、アズレン-スクアライン、つまり少なくとも片側がアズレン（芳香族5員環と芳香族7員環との結合）で置換されたスクアライン、である。スクアライン成分は、好ましくは、ビス-アズレンスクアライン、特に好ましくは、構造式Iで示されるスクアライン、ビス（1,4-ジメチル-7-イソプロピル-アズレン）スクアライン又はビス（グアイアズレン）スクアライン、である。

30

構造式I：ビス-グアイアズレンスクアライン、SQ1

【0014】

【化1】



40

【0015】

50

本発明の別の有利な実施形態によれば、バルクヘテロ接合の電子供与体成分は、スクアライン基礎構造 - これは、共鳴構造を含めた構造式ⅠⅠⅠ中で確認することができる - と結合した構造式ⅠⅠで示される、ビス - (2 , 6 - ジメトキシ - 4 - ジヘプチルアミノフェニル) - スクアラインである。

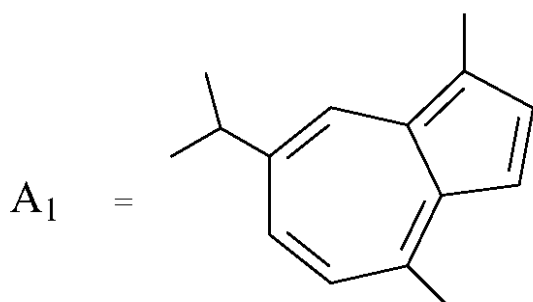
【 0 0 1 6 】

構造ⅠⅠ：芳香族のスクアライン置換基の例

A_1 ：アズレンの例；

A_1 = グアイアズレン、即ち、1 , 4 - ジメチル - 7 - イソプロピル - アズレン

【 化 2 】

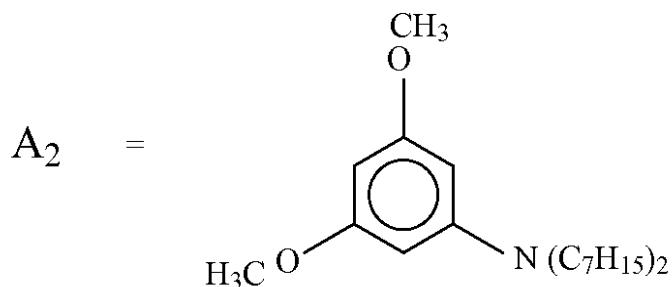


10

【 0 0 1 7 】

A_2 = 1 , 3 - ジメトキシ - 5 - ジヘプチルアミノベンゼン

【 化 3 】



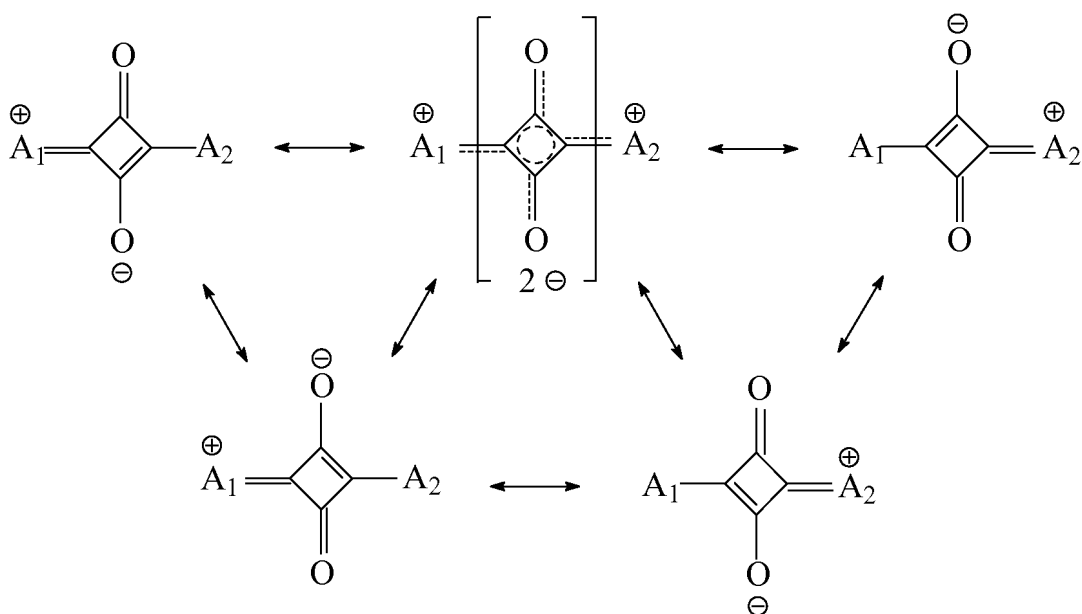
20

30

【 0 0 1 8 】

構造式ⅠⅠⅠ：全ての共鳴構造を有する、スクアラインの一般式

【 化 4 】



40

50

【 0 0 1 9 】

表 1：ここに示されたスクアラインの一覧。

【表 1】

略 語	置 換 パ タ ー ン	名 称
SQ1	A1 = A2	ビス-グアイアズレンスクアライン
SQ2	A1 , A2	(グアイアズレン)(2,6-ジメトキシ-4-ジヘプチル アミノフェニル)スクアライン
SQ3	A2 = A1	ビス(2,6-ジメトキシ-4-ジヘプチルアミノフェニ ル)スクアライン

10

【 0 0 2 0 】

前記公知の系と比較したときの、ここに示したスクアライン化合物の利点は、一方で、例えば電子受容体としての P C B M とのバルクヘテロ接合における簡単な操作性であり、とりわけ、その長波長吸収である。有機フォトダイオードにおいて、これまで、“バルクヘテロ接合”の製造には、正孔伝導体としての半導電性ポリマー、通常、ポリチオフェン、及び電子受容体としてのフラレン誘導体、例えば P C B M、の混合物が使用されてきた。通常、その吸収範囲は、ほぼ 600 nm までの可視域内のみである。半導電性高分子吸収体のもう一つの欠点は、ポリマーのモルフォロジーに基づく、この高分子系の - 20

20

【 0 0 2 1 】

構造式 I 及び II で示されたスクアラインは、未だ最適化されていない、文献公知の合成方法で、高い収量で製造することができた。従って、この系は、比較的良好に入手可能であり、良好な性能を有することから、その経済的な重要性が著しく増大する。その合成は、例えば、W . Z i e g e n b e i n ほか著、A n g e w . C h e m i e 誌、第 78 巻、1966 年、p . 937 の記事に、開示されている。

【 0 0 2 2 】

意外にも、供与体置換された芳香族置換基を有するスクアラインが、有機フォトダイオードの電流 - 電圧特性において、デバイスが 100 で 10 分間加熱された後でも、高分子電子供与体又は正孔伝導体を有する公知のバルクヘテロ接合の暗電流挙動にひけをとらないことが、判明した(図 1 参照)。他方で、供与体置換された芳香族置換基を有するスクアラインは、これら公知の系に対して、多くの利点、とりわけ良好な作業可能性と、200 までの耐熱性と、とりわけ、高純度での良好な入手可能性とを、有する。このような高純度は、高分子チオフェンのような公知の高分子正孔伝導体の場合には、多大な労力を要して、従って比較的高費用を掛けて、初めて得られる。

30

【 0 0 2 3 】

本発明による、供与体置換された芳香族置換基を有するスクアラインを使用したバルクヘテロ接合は、図 2 に示されているように、1,000 nm までの波長域での拡張された光吸収を示す。

40

【 0 0 2 4 】

次のとおり、本発明によるスクアラインを使用したいくつかの試験結果は、図 1 ~ 3 に示されており、図 4 には、フォトダイオードの概略的な構造が示されている。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 5 】

【図 1】図 4 の有機フォトダイオードの電流 - 電圧曲線を示す図である。

【図 2】バルクヘテロ接合の外部量子効率を示す図である。

【図 3】バルクヘテロ接合の過渡挙動を示す図である。

【図 4】有機フォトダイオードの構造を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

50

【 0 0 2 6 】

図 1 は、中間膜及び / 又は中間層としての P E D O T : P S S 及びバルクヘテロ接合としての P C B M / スクアライン I : ビス (1 , 4 - ジメチル - 7 - イソプロピル - アズレン) スクアラインから成る、図 4 の略図による有機フォトダイオードの電流 - 電圧特性を示す。濃青色の曲線は、100 で 10 分間の熱負荷後のほぼ変わらぬままの暗電流を示す。

【 0 0 2 7 】

図 2 は、スクアライン I : ビス (1 , 4 - ジメチル - 7 - イソプロピル - アズレン) スクアライン及び電子受容体としての P C B M から成るバルクヘテロ接合の外部量子効率を示す。810 nm に最大値があることが分かる。

10

【 0 0 2 8 】

最後に、図 3 は、スクアライン I : ビス (1 , 4 - ジメチル - 7 - イソプロピル - アズレン) スクアライン及び P C B M から成るバルクヘテロ接合の過渡挙動を示す。注目しなければならないのは、- 2 V での遮断周波数 : $f_{-3dB} = 100 \text{ KHz}$ (- 5 V : $f_{-3dB} = 110 \text{ KHz}$) である。

【 0 0 2 9 】

有機フォトダイオード及びこれに引き続く光検出器の製造は、基板 1 上の種々の大抵はパターニングされてない層の積層として、比較的簡単に、実施される。基板 1 上には、パターニングされていてもよいしパターニングされていなくともよい、下部電極層 2 が存在する。この下側の透明な電極 2 は、例えば、ITO、インジウムスズ酸化物、から成る。インジウムスズ酸化物は、透明であり、例えばアノードを構成する。その上には例えば P E D O T / P S S から成る、中間層 3 が、パターニングされずに、設けられる。その上に、本発明による前記バルクヘテロ接合を備える有機活性層 4 が続く。この活性層 4 上に、もう一つの薄い中間層 5、例えばカルシウム、が設けられる。その上に、例えば半透明であり及び / 又は銀から成る、上部電極 6 が続き、更にその上に、封止層 7 のような、保護層が析出される。封止層は、例えば、透明でも半透明でも不透明でもよく、例えば、ガラス、金属若しくはポリマー又はこれら成分から成る積層物から成る。

20

【 0 0 3 0 】

パターニングされていない層は、平面状に、全ての通常の被覆方法、例えば吹付け、スピニング、浸漬、ドクター法又は印刷法等、によって製造することができる。パターニングされている層は、好ましくは印刷技術的な方法によって、溶液から設けられる。

30

【 0 0 3 1 】

ここに示した本発明によって初めて、ポリ (2 - メトキシ - 5 - (2 ' - エチル - ヘキシルオキシ) - 1 , 4 - フェニレンビニレン) (M E H - P P V) 及び / 又はポリ - 3 - ヘキシルチオフェン (P 3 H T) のようなポリマーが、フォトダイオードの光活性有機層のバルクヘテロ接合における電子供与体として、そして、とりわけ、これとともにフラーレン誘導体 (6 , 6) - フェニル - C₆₁ - 酪酸メチルエステル (P C B M) がフォトダイオードの光活性有機層のバルクヘテロ接合における電子受容体として、代替可能となった。

40

【 0 0 3 2 】

更に本発明によって初めて、800 nm の範囲内にピーク感度を有する有機フォトダイオードの製造及び特性が示された。これは、とりわけ興味深いことである。というのも、市場における現存の技術が、波長 1 μm 未満のスペクトル域内の工業用シリコン系の光検出器であるからである。シリコン系技術の欠点は、高コスト及び光学系なしの適用のための大面積の適用による費用のかかる生産である。

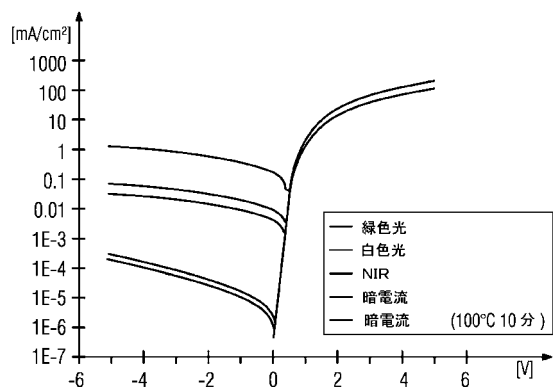
【 0 0 3 3 】

本発明は、有機光活性色素を開示する。この有機光活性色素は、電子供与体成分としての、そして従って、“バルクヘテロ接合”のための高分子正孔伝導体の代替物としての、供与体置換された芳香族置換基を有するスクアラインであり、この材料は、有機フォトダ

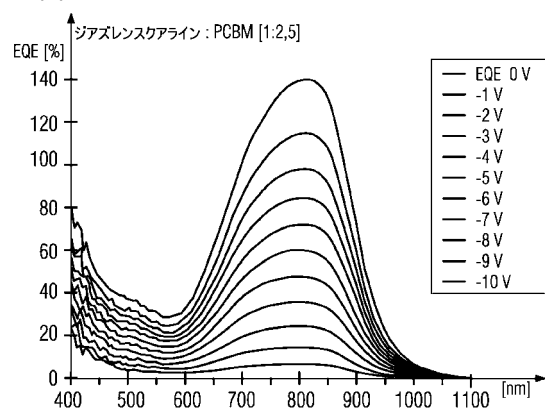
50

イオード中の有機活性層のための材料である。

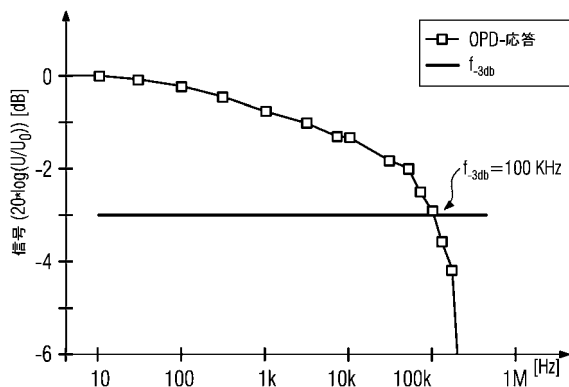
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 スラメク、マリア

ドイツ連邦共和国 9 1 0 5 8 エアランゲン ビールラッハヴェーク 1 8

(72)発明者 ハイデン、オリファー

ドイツ連邦共和国 9 1 0 7 4 ヘルツォーゲンアウラッハ ダクスヴェーク 4 アー

審査官 堀部 修平

(56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 2 4 4 2 9 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 L 3 1 / 1 0 - 3 1 / 1 1 9

H 0 1 L 5 1 / 4 2 - 5 1 / 4 8