

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 4月22日現在

機関番号：24506

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760019

研究課題名（和文）電気泳動堆積法による導電性高分子複合膜の作製と光電変換素子への応用

研究課題名（英文）Preparation of conjugated polymer composite films and their application to photo-electronic conversion devices

研究代表者

多田 和也（TADA KAZUYA）

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：90305681

研究成果の概要（和文）：無修飾フラーレンを用いた高分子薄膜太陽電池作製の手法として有望である電気泳動堆積法について検討を行った。①ポリチオフェン系導電性高分子である poly(3-octylthiophene-2,5-diyl-co-3-decyloxythiophene-2,5-diyl) と無修飾のフラーレン C₆₀ と複合膜を電気泳動堆積法で製膜し、光起電力素子の作製と評価を行った。②製膜時の電位分布の測定を行った。③無修飾フラーレンと導電性高分子とのバルクヘテロジャンクション複合体を与える非ハロゲン系溶媒を見出した。

研究成果の概要（英文）：The electrophoretic deposition, which is promising method to prepare polymer photovoltaic devices utilizing neat fullerenes, was investigated. ①Photovoltaic devices based on poly(3-octylthiophene-2,5-diyl-co-3-decyloxythiophene-2,5-diyl) and neat fullerene C₆₀ were prepared and characterized. ②The temporal change of the electric potential during the deposition was measured. ③A halogen-free solvent which yielded bulk heterojunction composites with neat fullerenes and conjugated polymers was found.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用物性・結晶工学

キーワード：有機・分子エレクトロニクス，有機太陽電池，導電性高分子，無修飾フラーレン，電気泳動堆積法

1. 研究開始当初の背景

「印刷エレクトロニクス」の名を冠した国際会議が毎年開催されていることに代表されるように、導電性高分子をはじめとする、溶液あるいは懸濁液から大気圧下で湿式法による製膜が可能で、半導体材料を用いたエレクトロニクス技術への関心が高まっている。塗布型という特徴を遺憾なく発揮できる素子としては、照明デバイスと太陽電池が現在のところ2大分野といえる。特に太陽

電池は米国 Konarka 社の挙動がわが国でも大きく新聞報道されるなど注目を集めている。現在当該分野では新規な材料の導入によるエネルギー変換効率の改善が著しく、最適化された材料では擬似太陽光下でのパワー変換効率が7%を越える例が報告されるなど、実用化への機運が高まっている。この種の研究では手軽ではあるものの、材料利用率が1割にも満たないようなスピコート法によって数mm角の素子が試作されることが殆ど

である。一方で、印刷技法の利用により roll-to-roll で長尺の素子を作製する方向の研究も発展が著しいが、変換効率は 2%程度に留まるようである。(F. C. Krebs et al., “Upscaling of polymer solar cell fabrication using full roll-to-roll processing,” *Nanoscale*, Vol. 2, (2010) 873.)

新規な製膜法の開発により、この状況を打破できる可能性がある。特に、仕込み材料の 9 割以上をゴミと化するスピコート法に代わる、材料利用率に優れた製膜を高速に行なう方法の開発は極めて重要な課題である。製膜法についての研究は国内外で広く行なわれつつあり、希薄溶液からのスプレー法(藤田 “希薄溶液を用いたスプレー法による有機半導体デバイスの作製”, 応用物理, Vol. 76, (2007) 1274.)やミニエマルジョン法(T. Kietzke et al., “Novel approaches to polymer blends based on polymer nanoparticles,” *Nature Materials*, Vol.2, (2003) 408.), 静電噴霧法(J. Ju et al., “Thin-film fabrication method for organic light-emitting diodes using electrospray deposition,” *Advanced Materials*, Vol. 21, (2009) 4343.)など、新規な提案が相次いでいる。

電気泳動堆積法は電界を印加することにより懸濁液中のコロイド微粒子を電極上に集める、という製膜法である。申請者は、導電性高分子を再沈法によりコロイド懸濁液とし、電気泳動堆積法により製膜できることを世界に先駆けて見出し(図 1 参照)、これが通常の溶液からの製膜法では得られない、ナノ構造化された導電性高分子薄膜の作製に適することを報告した。(K. Tada et al., *Advanced Functional Materials*, Vol. 12, (2002) 420.) この方法では界面活性剤を使用せずにコロイド懸濁液を調製するため、材料の純度を損なわないということの他に、

- ① スピコート法に比べて 2 桁程度低い高分子濃度からの製膜が可能面積によらず数秒程度の電圧印加により製膜が可能
- ② ナノ多孔質膜からスピコート法並みの平坦膜までモルフロジー制御が可能
- ③ 条件により 95%を超える材料利用率で製膜が可能

などの特徴を有することを、これまでの研究により実証してきた。

特に本手法で注目されるのは、製膜に必要とされる製膜濃度が低いことである。この特徴により、溶媒への溶解度が低いため、従来高分子太陽電池には利用が困難であるとされてきた無修飾のフラーレンの利用が可能となる。

2. 研究の目的

本研究では、申請者が世界に先駆けて開発

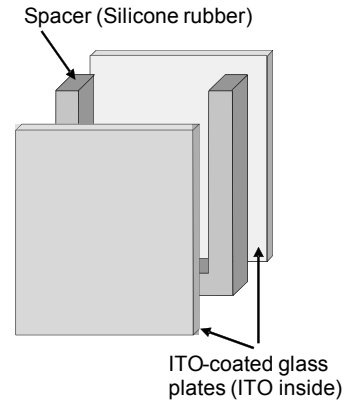


図1 電気泳動堆積法に用いたセル

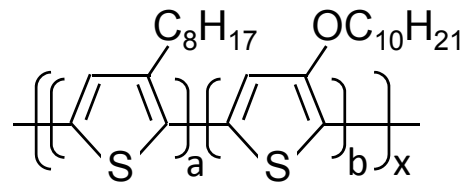


図2 POT-co-DOTの分子構造

した導電性高分子製膜プロセスである、コロイド懸濁液からの電気泳動堆積法を利用して導電性高分子複合体を製膜する手法を確立し、これを用いた有機薄膜太陽電池を試作するとともにその高効率化に有益と考えられる課題を検討することを目的とした。

3. 研究の方法

導電性高分子のトルエン溶液を貧溶媒であるアセトニトリルと混合することにより導電性高分子のコロイド微粒子が析出し、懸濁液が調製される。このような導電性高分子懸濁液を図 1 に示すセルに入れ、電極間に電圧を印加することで片方の電極に製膜される。また、スピコート法による製膜も行った。

光起電力素子の作製は、透明電極である ITO ガラス基板上に PEDOT:PSS を製膜し、その上に導電性高分子とフラーレンから成る複合体を電気泳動堆積法あるいはスピコート法で製膜した後、Al 等の電極を真空蒸着法で形成して作製した。光電特性の評価には朝日分光の HAL-C100 ソーラーシミュレータを用いた。

4. 研究成果

2011 年度は、太陽電池用導電性高分子-フラーレン複合コロイド懸濁液調製法の確立と測定系の構築を中心に検討を行った。

太陽電池用材料として有用であるポリ(3-アルキルチオフェン)系材料を使用した懸濁液調整法の確立を目指して検討を行ってきた。その結果、ポリ(3-アルキルチオフェン)

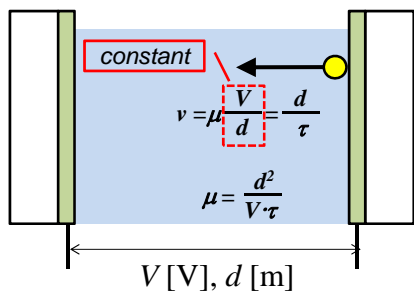


図3 コロイド微粒子の電気泳動移動度の評価モデル

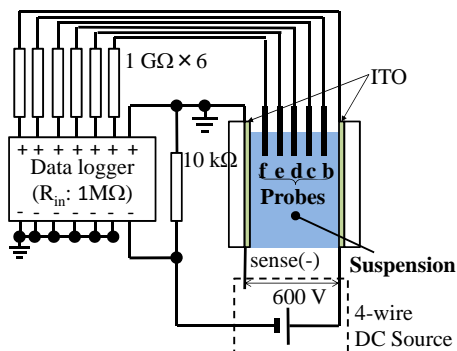


図4 製膜中の電位分布の測定系

をベースとするコポリマーである poly(3-octyl-thiophene-2,5-diyl-co-3-decyloxythiophene-2,5-diyl) (POT-co-DOT, 図2) が、非常に良好な懸濁液を与えることが判明した。

2012年度はこれを発展させて無修飾のフラレン C₆₀ との混合物の懸濁液が安定に得られることを見出し、これを用いて電気泳動堆積法によって製膜したバルクヘテロジャンクション型複合膜を用いた1cm角の光起電力素子の試作も行った。太陽光シミュレータ (AM1.5G, 1 sun) の照射下でのパワー変換効率は 0.001% 台と極めて低く、残念ながらこれまでに電気泳動堆積法で得てきた素子と大きくは変わらなかった。この結果について、米国化学会 (ACS) が発行する Journal of Physical Chemistry B 誌の「Electrophoretic Deposition (電気泳動堆積法)」小特集への論文寄稿の招待に応じる形で論文発表を行った。

これに加えて、電気泳動堆積法による製膜過程について調べた。すなわち、製膜プロセスのよりよい理解のために、製膜時の過渡電流波形を測定・解析することを試みている。コロイド微粒子の濃度が十分高い場合に電流波形に特徴的な屈曲点が見れるが、これをコロイド微粒子のドリフト運動の走行時間として、コロイド微粒子の電気泳動移動度を見積もると、 $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ となり、これは無機材料のコロイド微粒子において報告されているものと同程度の値であること

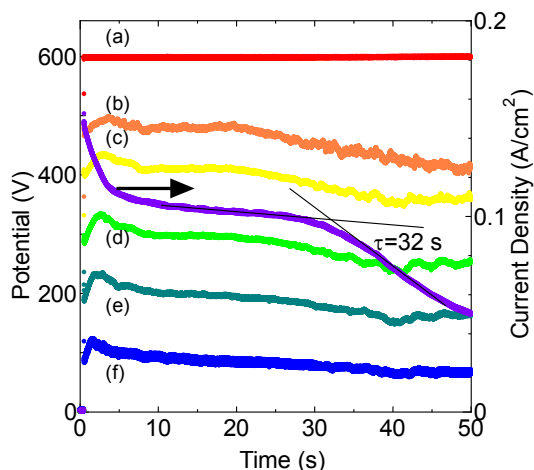


図5 製膜中の電流密度及び電位分布の測定結果 (走行時間:32秒)

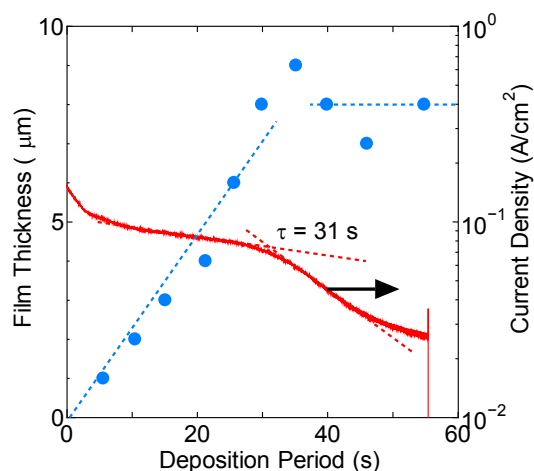


図6 電流及び膜厚の時間変化

を見出している。この見積もりにおいて図3に示すように製膜中にはほぼ一定の電界が電極間に印加されている、という仮定をおいていたが、実測はまだなされていなかった。

そこで、図4に示すような測定系を構築し、製膜中の電位分布変化の測定を行った。その結果、図5のようにほぼ等間隔に設置した電極間における電位降下はほぼ等しく、また製膜中に電位はあまり変化しないことが確認できた。さらに、図6に示すように電流の屈曲点の現れる時間と製膜の完了時間がほぼ同じであることを確認した。これらの結果は、従来おいていた仮定が正しかったことを裏付ける結果であると考えている。

一方、これまで有機太陽電池材料を含む有機エレクトロニクス分野では使用されてこなかった 1,2,4-trimethylbenzene (別名ブゾドクメン) という有機溶媒を用いることによって、これまで作製が困難であるとされてきた poly(3-hexyl-thiophene) と無修飾フラレンとのバルクヘテロジャンクション膜を得ることができ、これが太陽電池材料と

して非常に有望であることを発見した。この系においてこれまでに得られているパワー変換効率は1.4%程度である。この溶媒は、非ハロゲン系溶媒であり、さらに原油から分留して得られるため、有機薄膜太陽電池の低環境負荷化においてインパクトのある結果であると考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① K. Tada
"Yet another poor man's green bulk heterojunction photocells: Annealing effect and film composition dependence of photovoltaic devices using poly(3-hexylthiophene)/C₇₀ composites prepared with chlorine-free solvent "
Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 108 (2013) 82-86. (査読有)
DOI: 10.1016/j.solmat.2012.09.014
- ② K. Tada
"Temporal change in electric potential distribution and film thickness in electrophoretic deposition of conjugated polymer"
IEICE Transaction on Electronics, Vol. 96C (2013) 378-380. (査読有)
DOI: 10.1587/transele.E96.C.378
- ③ K. Tada
"Electrophoretic Deposition of the Thiophene-Based Copolymer and Its Composites with C₆₀"
Journal of Physical Chemistry B, Vol. 117 (2013) 1628-1632. (査読有)
DOI: 10.1021/jp305234s
- ④ K. Tada and M. Onoda
"Poor man's green bulk heterojunction photocells: A chlorine-free solvent for poly(3-hexylthiophene)/C₆₀ composites"
Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 100 (2012) 246-250. (査読有)
10.1016/j.solmat.2012.01.026,
- ⑤ K. Tada and M. Onoda
"Preparation of bulk heterojunction composite consisting of poly(3-hexylthiophene) and neat C₇₀ using halogen-free solvent "
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 51 (2012) 030205 (3 pages). (査読有)
10.1143/JJAP.51.030205

- ⑥ K. Tada and M. Onoda
"Electric current during electrophoretic deposition of conjugated polymer: A test with various electrode distances"
Physics Procedia, Vol. 14 (2011) pp.58-61.
(査読有)
10.1016/j.phpro.2011.05.013

- ⑦ 多田和也, 小野田光宣
「電気泳動堆積法による導電性高分子の製膜過程に関する研究」
電気材料技術雑誌, Vol. 20 (2011) pp.11-17. (査読無)

[学会発表] (計 15 件)

- ① K. Tada
"Temporal change in electric potential distribution and film thickness in electrophoretic deposition of conjugated polymer" (O4-1, Oral presentation)
7th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME 2012), Tokyo, Japan, 8-9 June, 2012.
- ② K. Tada
"A solvent possibly reducing negative environmental impact of polymer bulk heterojunction photocells" (C-1-024-008, Oral presentation)
International Union of Materials Research Society -International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012), Yokohama, Japan, 23-28 September, 2012.
- ③ K. Tada
" Optimization of photovoltaic devices based on poly(3-hexylthiophene)/C₆₀ bulk heterojunction composites prepared with halogen-free solvent" (E-O12, Oral presentation)
7th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE7), Fukuoka, Japan, 17-19 March, 2013.
- ④ K. Tada and M. Onoda
"Preparation of photovoltaic polymer-fullerene composites by EPD " (7O-2, Oral presentation)
India-Japan Workshop on Biomolecular Electronics & Organic Nanotechnology for Environment Preservation (IJWBME 2011), Himeji, Japan, 7-10 December, 2011.
- ⑤ 多田和也 「非ハロゲン系溶媒と無修飾フラーレンを用いた高分子光起電力素子」第73回応用物理学会学術講演会予稿集 (2012.9.11-9.14 愛媛大学・松山大学) 11p-H4-6[招待講演]

- ⑥ 多田和也「高分子光起電力素子における非ハロゲン化溶媒の利用」薄膜材料デバイス研究会 第9回研究集会アブストラクト集 (2012.11.2-11.3 なら100年会館)2p35
- ⑦ 多田和也「無修飾フラーレンを用いた高分子光起電力素子の作製」電子情報通信学会技術研究報告 有機エレクトロニクス研究会 (2013.3.8 機械振興会館) OME-2012-109
- ⑧ 多田和也「無修飾フラーレンを用いたバルクヘテロジャンクション型高分子光起電力素子の作製」平成25年 電気学会全国大会講演論文集 (2012.3.20-3.22 名古屋大学 東山キャンパス) 2-085
- ⑨ 多田和也「非ハロゲン系溶媒を用いたP3HT:C₇₀バルクヘテロジャンクション光起電力素子の作製」第60回 応用物理学関係連合講演会予稿集 (2012.3.26-3.30 神奈川工科大学) 29p-G18-14
- ⑩ 多田和也, 小野田光宣「電気泳動堆積法による平坦なC₆₀-導電性高分子複合膜の作製」電子情報通信学会技術研究報告 有機エレクトロニクス研究会 (2011.5.27 NTT 武蔵野研究開発センタ) OME-2011-17
- ⑪ 多田和也, 小野田光宣「電気泳動堆積法によるMEHPPV-無修飾C₆₀複合平坦膜の作製」第72回応用物理学学会学術講演会予稿集 (2011.8.29-9.2 山形大学) 1a-G-6
- ⑫ 多田和也, 小野田光宣「電気泳動堆積法による平坦なMEHPPV-C₆₀複合膜の作製」電子情報通信学会技術研究報告 有機エレクトロニクス研究会 (2011.9.22 大阪中央公会堂) OME-2011-43
- ⑬ 多田和也, 小野田光宣「電気泳動堆積法で作製した導電性高分子-フラーレン複合膜の表面モルフォロジー」電子情報通信学会技術研究報告 有機エレクトロニクス研究会 (2011.10.14 機械振興会館) OME-2011-56
- ⑭ 多田和也, 小野田光宣「導電性高分子-フラーレン複合体の電気泳動堆積における自発的な層構造形成」第59回 応

用物理学関係連合講演会予稿集
(2012.3.15-3.18 早稲田大学) 15p-F1

- ⑮ 多田和也, 小野田光宣「導電性高分子の電気泳動堆積時に流れる電流波形について」2012年電子情報通信学会総合大会 (2012.3.20-23 岡山大学 津島キャンパス) C13-4

[図書] (計1件)

1. 多田和也, 小野田光宣「電気泳動法による導電性高分子薄膜作製技術と機能応用」「有機電子デバイスのための導電性高分子の物性と評価」小野田光宣(監修), シーエムシー出版 (2012) (第8章 pp.71-77)

[その他]

ホームページ等

<http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/eecs/tada/tada.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

多田 和也 (TADA KAZUYA)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：90305681