

平成 21 年 4 月 3 日現在

研究種目：若手研究 B
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19760221
 研究課題名（和文） 希薄溶液からの導電性高分子製膜法の開発と光電変換素子への応用
 研究課題名（英文） Development of the film-deposition method for conducting polymers from dilute solutions and its application to optoelectronic 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：

本研究では導電性高分子の製膜法としては研究代表者が世界に先駆けて提案した電気泳動堆積法について、光電変換デバイスへの応用を目指して検討を行なった。本手法はスピンコート法などの従来法に比べて1～2桁低い濃度の溶液しか要しないという特徴を持つ。その結果、従来検討していなかった良溶媒の濃度が高い組成の懸濁液から、原子間力顕微鏡での観察において約10nmの平均粗さという、すぐれた平坦性を有する膜を得ることができることを見出した。また、この膜が発光層としてスピンコート法で作製した膜と遜色ない機能を示すことも確認できた。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	0	2,100,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,800,000	210,000	3,010,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：電気泳動堆積法，導電性高分子，希薄溶液，発光素子，コロイド懸濁液

1. 研究開始当初の背景

現在の集積回路技術が数千万個ものトランジスタを非常に小さなチップに閉じ込めることを可能にし、携帯電話やパソコンなど現代の日本人にとって必須のIT機器を驚くほど安価に提供していることに比較すると、液晶テレビなどに使用されているTFT液晶パネル上の素子密度の低さと価格の高さは、これらが殆ど柔軟性を持たないことと共に、異常な事態であるとすら言える。人間が持つ外部とのインターフェースがほぼ全てある

程度の面積を有した曲面であることを考えると、このような異常事態はIT機器と人間とのギャップをいつまでも残す原因となるであろう。そしてその解消には、適用される技術と材料の抜本的な見直しが最も本質的な対策と考えられる。

電子・光機能性と機械的強度において優れた柔軟性を有する導電性高分子は、分子設計により可溶性、可融性を付与されることでインク化が可能となり、加工性において長足の進歩を遂げた。このような材料を、現在の集

積回路技術が苦手とする、大面積デバイスへ応用することが世界各地で盛んに研究されており、太陽光発電素子やフルカラーディスプレイが国際会議やマスコミを賑わせているだけでなく、単色発光型ディスプレイは既に商品化されている。

一方、導電性高分子とフラーレン C₆₀の間で見出された光誘起電荷移動が、導電性高分子を用いた光起電力素子の開発において欠くことのできない理論的・技術的支柱となっているなど、複合化が導電性高分子素子の機能を飛躍的に高めることは疑う余地の無いところである。

このような状況から、希薄溶液からの実用的な製膜法の確立が強く望まれている。なぜなら、フラーレンなどの有機分子は必ずしも可溶性に優れているわけではないが、スピコート法、溶液キャスト法、インクジェット法などといった、溶液ベースの製膜法の多くは、3~10g/l 程度以上の濃厚な溶液を必要とするためである。特にフラーレン C₆₀ そのものの可溶性は比較的溶解度の高いトルエンに対してすら 1.5g/l 程度と低く、これを改善するために C₆₀ への化学的な修飾が必須とされている。希薄溶液からの製膜法が確立されれば、C₆₀ 固有の対称性を低下させてしまい、環境負荷も増大させる化学的な修飾は不要となる。

申請者は、希薄溶液からの製膜が可能な方法として、コロイド懸濁液からの電気泳動堆積法を独自に提案 (K. Tada et al., "Nanostructured Conjugated Polymer Films by Electrophoretic Deposition," *Advanced Functional Materials* Vol. 12 pp.420-424 (2002).) し、デバイス応用に重点を置いた検討を行ってきた。すなわち発光素子への展開を図る (K. Tada et al., "Preparation and application of nanostructured conjugated polymer film by electrophoretic deposition," *Thin Solid Films* Vol. 438-439 pp.365-368 (2003).) とともに、1.5g/l 程度の希薄溶液を用いて、無修飾の C₆₀ を導電性高分子 MEH-PPV へ等重量程度分散させた膜を得ることに成功 (K. Tada et al., "Loading fullerene into conjugated polymer without chemical modification," *Advanced Functional Materials* Vol.14 pp.139-144 (2004).) した。

以上のような製膜が実現可能であるのは、スピコートが可能である限界よりも、一桁あるいは二桁低い濃度からでもコロイド懸濁液が調製でき、電気泳動法によって製膜できるためである。これにより、従来湿式法による製膜が困難とされてきた難溶性材料の製膜への展開を図ることが期待できる。

2. 研究の目的

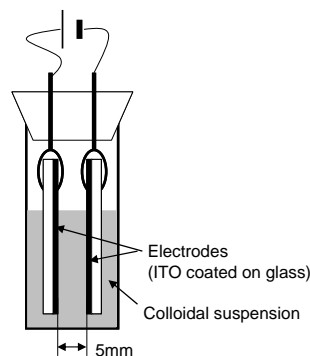


図1 電気泳動堆積法の装置

本研究では当初、導電性高分子コロイド懸濁液調製法の確立、電気泳動堆積法などによるコロイド懸濁液から得られる膜のモルフォロジー制御法の確立、このような膜を用いた発光素子などの光電変換デバイスの試作と評価を行なうことを目的とした。

3. 研究の方法

ポリフルオレン系導電性高分子である poly[(9,9-dioctyl-2,7-divinylene-fluorenylene)-alt-{2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene}] (PDOF-MEHPV) をはじめとする導電性高分子試料は American Dye Source 社などより購入したものをそのまま用いた。電気泳動堆積法を行なう試料として、高分子のトルエン溶液と貧溶媒であるアセトニトリルを混合し、攪拌したものを調製した。

電気泳動堆積法は図1に示すように 1 cm 角セルに入れた試料内において、5 mm 間隔で配置した2枚のITO付きガラス基板電極間に、所定の時間、DC 100~350 V を印加することで行なった。PDOF-MEHPV の場合、電気泳動堆積膜は正極側に製膜されるが、これを容器から取り出し、大気中で自然乾燥させた。

極端に良溶媒の容積を増加することで電気泳動堆積膜のこれまでとは全く異なった膜表面のモルフォロジーが得られるのではないかと考え、高分子濃度 0.1g/l とし、液体に占めるアセトニトリルの量を 0% から 90% まで 10% 刻みで変えた試料を用意した。

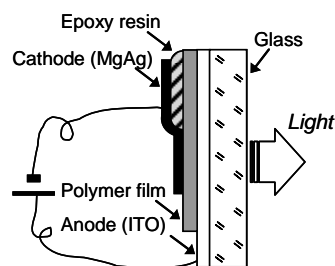


図2 発光素子の模式図

これらの試料は1週間静置しても沈殿などは生じなかった。このような液体試料を上記の装置に導入し,100V印加することで製膜が可能かどうかを調べた。膜が得られた場合は,SEM, AFM,紫外可視光吸収,蛍光スペクトルにより評価した。

ITO電極のPEDOT:PSS膜による被覆はAldrich社より購入したPEDOT:PSS (Electronics Grade)の分散液をスピコートし,130℃で30分間アニールすることにより行ない,約50nmの膜を得た。

発光素子の作製のためには,0.05g/lの高分子濃度の,アセトニトリルとトルエンを同容割合で懸濁液を調製し,300Vにて4秒から10秒間PEDOT:PSSで被覆したITO電極上に電気泳動堆積法による製膜を行なった。製膜したPDOF-MEHPV膜の一部を電気絶縁のためにエポキシ樹脂で被覆し,窒素雰囲気グローブボックス中で90℃,45分間アニールした後にマスクを通してMgAg電極を真空蒸着することで素子を作製した。発光面は約3mm×3mmの正方形となるようにした。素子構造は図2にその概略を示すように,ITO/PEDOT:PSS/PDOF-MEHPV/MgAgである。また,10g/lのクロロホルム溶液を用いて回転数1000~5000rpmとしてスピコート法により製膜したPDOF-MEHPV膜を用いて同構造の発光素子を作製し,製膜方法の違いによる影響を調べた。付け加えておくと,回転速度の低下に伴って膜厚は増加するが,1000rpm以下では均一な膜を得ることは極めて困難である。

膜の光吸収スペクトルを日立U-3410自記分光光度計によって測定し,膜厚を求めるために使用した。発光素子の特性は窒素雰囲気グローブボックス中で駆動することにより測定した。発光強度の測定は,素子前面に貼り付けた1cm×1cmの受光面を有するSiフォトダイオードの短絡光電流を測定することで行なった。

4. 研究成果

(1) 研究の主な成果

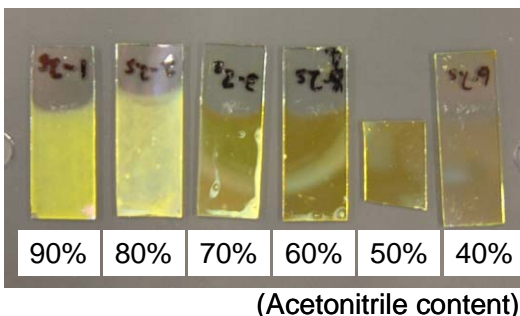


図3 種々のアセトニトリル濃度を持つ液体試料から作製したPDOF-MEHPVの電気泳動堆積膜

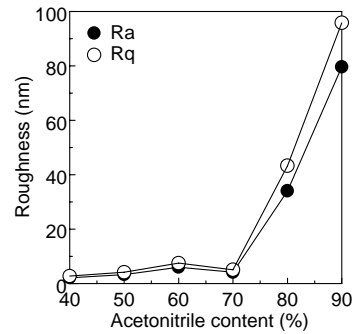


図4 PDOF-MEHPV電気泳動堆積膜表面の平均粗さ(Ra)とRMS粗さ(Rq)のアセトニトリル濃度依存性。堆積時間2秒

研究方法に記した種々のアセトニトリル濃度を持つ液体試料で電気泳動堆積法による製膜を試みたところ,アセトニトリル濃度が40%以上の場合に,5秒以内での顕著な堆積が認められた。すなわち,電気泳動堆積法という立場からは,アセトニトリルが40%以上含まれていれば,懸濁液と見なすことができることが分かった。得られた膜は,図3に示すように目視で明らかに確認できるほどモルフォロジーがアセトニトリル濃度に依存しており,70%以下の場合には,これまで電気泳動堆積法で得られなかった透明膜が得られた。AFMを用いて表面粗さを評価したところ,図4に示すようにアセトニトリル濃度が70%以下の場合には10nm以下と極めて平滑な膜が得られることが示された。

図5に電気泳動堆積法で製膜した高分子表面のSEM像を示す。特にアセトニトリル濃度が80%の場合,膜全面に円形の穴が点在している。AFM像でも同様の観察結果を得ていたが,アーティファクトでないことが確認できた。また,アセトニトリル濃度が90%の試料では,高分子膜と考えられるもの下に極めて

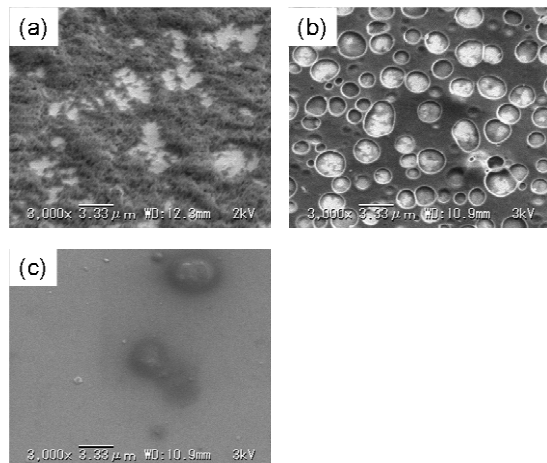


図5 PDOF-MEHPV電気泳動堆積膜のSEM像。アセトニトリル濃度: (a) 90%, (b) 80%, (c) 50%

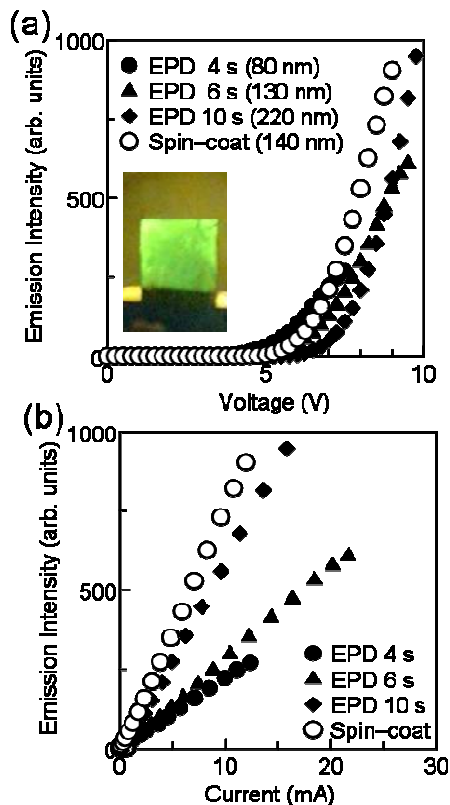


図 6 電気泳動堆積法(EPD)とスピコート法で作製した発光素子の (a) 発光強度-電圧特性及び (b) 発光強度-電流特性

て平滑な面が観察される。アセトニトリル濃度が 80%以上の条件では、金属電極蒸着後には素子が電氣的にショートしてしまい、発光を得ることが出来ていないが、このことと併せて考えると、この平滑な面は電極表面が露出してしまっているものである可能性が高く、これらの特異なモルフォロジーを発光に活用するためには、多段の電気泳動堆積を施すなど、一層の工夫が必要であると考えられる。

図 6(a)に作製した素子の発光強度 - 電圧特性を示す。スピコート膜を使用した素子と電気泳動堆積膜を使用した素子で、共に発光閾値電圧に特に大きな違いは見られなかった。また、発光層の膜厚を増すにしたがって発光閾値電圧が増加する現象がみられているが、これについては後述する。発光面に関しては、同図の挿入図に示すように、以前電気泳動堆積法を用いて作製した導電性高分子膜を用いた発光素子とは異なり、発光面全面にわたって比較的均一な緑色の発光が得られる。

図 6(b)に示す発光強度 - 電流特性においても、両者の特性に大きな違いは見られない。即ち、発光効率にも大きな差は見出されなかった。以上のことから、発光層として

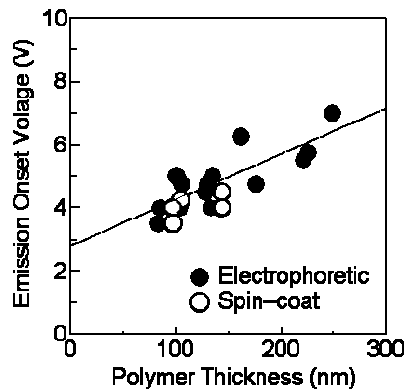


図 7 高分子発光素子の発光閾値電圧-高分子膜厚特性

PDOF-MEHPV を用いる際に、電気泳動堆積法で製膜した膜は、スピコート法で製膜したものと同等の特性を示すことが分かった。

図 7 に高分子膜厚と発光閾値電圧の関係を示す。このような特性は、有機 EL 素子では以前より報告されているように、膜厚の増加によって同一電圧で印加される素子内部の電界が低下することに起因するものと考えられる。この特性自体には特に面白みは無いが、図の中に示した、スピコート法で実現可能であった膜厚が、150nm 以下であったのに対し、電気泳動堆積法では、200 nm 以上の膜厚が得られていることに注目されたい。

前述したようにスピコート法で製膜する際には 10 g/l のクロロホルム溶液を用いたが、電気泳動堆積法では 0.1 g/l の溶液を貧溶媒で希釈することで調製している。さらに、同一の高分子濃度と回転速度である場合、一般的に言うところの蒸発の速いクロロホルム溶液から製膜する方がトルエン溶液からよりも厚い膜が得やすい。以上のような違いにもかかわらず、100 倍希薄なトルエン溶液を、さらにそれを半分に希釈するという方法で得た懸濁液から、クロロホルム溶液からのスピコート法では到達できなかった膜厚を得ることができ、さらに発光素子の特性としても遜色ないものが得られたことは極めて興味深い結果であると考えられる。

一方、PEDOT:PSS 膜で被覆した ITO 電極上へ、PDOF-MEHPV 膜を電気泳動堆積法で製膜する場合には、ITO 上へ直接製膜する場合とは大きく異なった製膜特性を示した。図 8 に ITO 及び PEDOT:PSS 被覆 ITO を正極及び負極に用いた場合の、堆積膜のピーク吸光度 - 堆積時間特性を示す。この実験において PDOF-MEHPV 膜は電極の種類によらず正極側に堆積した。図より分かるように、両方とも ITO 電極を用いた場合は時間にほぼ比例するように製膜されているが、いずれか一方の電極を PEDOT:PSS で被覆した場合には電圧印加後、2 ~ 3 秒間は膜厚の増加が遅く、それ以降急速

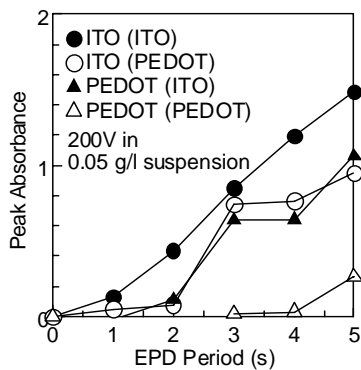


図 8 ITO 及び PEDOT:PSS 被覆 ITO を電極とした場合の膜のピーク吸光度 - 堆積時間特性。カッコ内は負電極を示す。

に堆積が進むという非線形性の強い製膜特性が得られた。さらに、両方の電極を PEDOT:PSS で被覆した場合には、上記の非線形性がより強く現われた。

以上のような製膜の遅延及び非線形性といった現象は、PEDOT:PSS 膜によって、電極間の電界が変調を受けていることを示唆している。本実験の電気泳動堆積法においては、電極間に存在する懸濁液はイオン性の不純物を含まないため、基本的に電極間の電圧プロファイルは直線的で、電界は一定であると考えられる。しかしながら、PEDOT:PSS 膜に含まれるイオン性の不純物の影響などにより、電圧の降下が電極付近に集中し、電極間の中央部では電界が弱くなっていることが予想される。しかしながら、この仮説では製膜の遅延は説明できるが非線形性は説明できないため、より詳細な検討が必要である。

(2) 研究がもたらす効果および波及効果

印刷エレクトロニクスという言葉が技術系商業雑誌に当たり前に現われるようになった現在、有機エレクトロニクスの分野における電気泳動堆積法の注目は高まりつつあるようである。研究開発当初の背景で引用した筆者の発表以降、S. Somarajan et al., J. Phys. Chem. B 112 (2008) 23 や P. Brown and P. V. Kamat, J. Amer. Chem. Soc. 130 (2008) 8890 など著名誌での報告で筆者の論文が引用されており、なかでも前者の論文では、その著者の誰一人として筆者は面識が無いにもかかわらず、37 報の引用文献中筆者のものが 9 報も占めるといふ、少々驚くような影響を与えている。このような事例は、筆者が有機エレクトロニクスの分野における電気泳動堆積法の開拓者の一人として認知されていることを示していると考えている。

本研究で得られた成果も、これまでの報告と同様に学術的および実証的なインパクトを与えうると考えており、今後の展開を楽しみにしている。

(3) 今後の展望

本研究の限られた規模では、コロイド懸濁液製造法について行き当たりばったりの状態から抜け出せる成果を得ることができなかった。また、今回判明したような PEDOT:PSS 膜による堆積電極被覆の効果などを理解するためには、コロイド懸濁液の物性の理解を含め、製膜機構についてより基礎的な検討を行なう必要があると考えている。

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 10 件)

K. Tada and M. Onoda, "Electrophoretic deposition of conjugated polymer: deposition from dilute solution and PEDOT coating effect", Synthetic Metals, in press. (査読有)

K. Tada and M. Onoda, "Preparation of Polymer Light-Emitting Devices by Electrophoretic Deposition", Mol. Cryst. Liq. Cryst., in press. (査読有)

K. Tada and M. Onoda, "Preparation of flat and dense conjugated polymer films from dilute solutions by means of electrophoretic deposition", Thin Solid Films, in press. (査読有)

K. Tada, Y. Miyoshi and M. Onoda, "In-situ Measurement of Photoelectron Spectroscopy in Air of Polypyrrole during Electrochemical Undoping", IEICE Trans. Electron., E91-C (2008) pp. 1885-1886. (査読有)

K. Tada, S. Takaishi and M. Onoda, "In-situ Measurement of Ionization Potential of Conjugated Polymer during Electrochemical Doping Using Photoelectron Spectroscopy in Air", Appl. Phys. Express, 1 (2008) 071801 (2 pages). (査読有)

K. Tada and M. Onoda, "Color Tuning of Poly(N-vinylcarbazole)-Based Light-Emitting Devices through Maskless Dye-Diffusion Technique Using Phosphorescent Dyes", Jpn. J. Appl. Phys., 47 (2008) pp. 1290-1292. (査読有)

K. Tada and M. Onoda, "Uniform film of conjugated polymer for light-emitting device by electrophoretic deposition" (Fast Track Commun.), J. Phys. D: Appl. Phys., 41 (2008) 032001 (4 pages). (査読有)

K. Tada and M. Onoda, "Color-tuning of polymer light-emitting devices through maskless dye-diffusion technique", Thin Solid Films, 516 (2008) pp.2723-2726. (査読有)

多田 和也, 小野田光宣 「導電性高分子の電気泳動堆積膜を用いた発光素子」, 電子情報通信学会技術研究報告, Vol.107, No.225 (2008) pp.23-26. (査読無)

多田 和也, 小野田光宣 「電気泳動堆積法によるポリフルオレン系高分子薄膜の作製」, 電子情報通信学会技術研究報告, Vol. 108, No.217 (2007) pp.23-26. (査読無)

[学会発表](計 12 件)

K. Tada and M. Onoda, "Measurement of electrical current during electrophoretic deposition of conjugated polymer" (B-P19), 5th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE5), Miyazaki, Japan, 17 March, 2009.

K. Tada and M. Onoda, "Preparation of flat and dense conjugated polymer films from dilute solutions by means of electrophoretic deposition" (P11-70), 8th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2008), Kobe, Japan, 17 December, 2008.

K. Tada and M. Onoda, "Preparation of polymer light-emitting devices by electrophoretic deposition" (P25-24), 20th Korea-Japan Joint Forum on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF2008), Chitose, Japan, 25 October, 2008.

K. Tada and M. Onoda, "PEDOT coating effect on electrophoretic deposition of conjugated polymer" (P79), 18th Iketani Conference, Awaji island, Japan, 22 October, 2008.

K. Tada, S. Takaishi, Y. Miyoshi and M. Onoda, "In-Situ Measurement of the Ionization Potential of Poly(3-methylthiophene) during Electrochemical Doping Using Photoelectron Spectroscopy in Air" (3C-4), 5th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME 2008), Himeji, Japan, 22 May, 2008.

多田 和也, 小野田光宣 「電気泳動堆積法によるフルオレン系導電性高分子の

製膜と発光素子への応用」 平成 20 年電気関係学会関西支部連合大会 2008 年 11 月 8 日 於京都工芸繊維大学

多田 和也, 小野田光宣 「導電性高分子の電気泳動堆積膜を用いた発光素子」 電子情報通信学会 有機エレクトロニクス研究会 2008 年 9 月 30 日 於情報通信研究機構未来 ICT 研究センター

多田 和也, 小野田光宣 「電気泳動堆積法を用いた導電性高分子の PEDOT 膜上への製膜」 第 69 回応用物理学学術講演会 2008 年 9 月 3 日 於中部大学

多田 和也, 小野田光宣 「電気泳動堆積法を用いた高分子発光素子の試作」 第 55 回応用物理学関係連合講演会 2008 年 3 月 30 日 於日本大学船橋キャンパス

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平坦膜の作製」 平成 20 年電気学会全国大会 2008 年 3 月 20 日 於福岡工業大学

多田 和也, 小野田光宣 「電気泳動堆積法によるポリフルオレン系高分子薄膜の作製」 電子情報通信学会 有機エレクトロニクス研究会 2007 年 9 月 20 日 於情報通信研究機構未来 ICT 研究センター

多田 和也, 小野田光宣 「電気泳動堆積法によるフルオレン系導電性高分子の製膜」 第 68 回応用物理学学術講演会 2007 年 9 月 4 日 於北海道工業大学

[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