

電気泳動堆積法による高分子発光素子の高効率化技術の開発

多田和也

兵庫県立大学大学院工学研究科電気系工学専攻
〒671-2280 兵庫県姫路市書写 2167

Development of high-efficiency technology for polymer light-emitting devices prepared by electrophoretic deposition

Kazuya TADA

Division of Electrical Engineering, University of Hyogo
2167 Shosha, Himeji, Hyogo 671-2280, Japan
E-mail: tada@eng.u-hyogo.ac.jp

あらまし 高分子太陽電池などに使用できる導電性高分子薄膜を電気泳動堆積法で作製する際の製膜過程について基礎的な知見を得るため、いくつかの実験的検討を行なった。1.0 g/l と比較的濃厚な懸濁液を用いた場合、電気泳動堆積時に流れる過渡電流波形は平坦部とそれに続く明瞭な屈曲点で構成されており、光キャリアの動的過程の研究に用いられる Time-of-Flight 法におけるものと類似したものであった。この屈曲点から電気泳動移動度を求めたところ、 $\mu = 7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ という値を得た。また、懸濁液に仕込んだターゲット材料が堆積用の電極上に捕集される最終的な割合である材料効率を、堆積前後の懸濁液の光吸収スペクトルを測定することで求めた。その結果、導電性高分子の貧溶媒を多く含む懸濁液の場合に、95%以上という材料効率の値を得た。

1. はじめに

導電性高分子は溶媒への可溶性を持ち、また比較的低温で溶融する半導体材料であることから、「印刷エレクトロニクス」材料として最も注目を集めているものの一つである。特に、溶液からのスピコート法やドロップキャスト法によって

得られた膜が緻密かつ平滑であり、そのまま金属電極を蒸着することによってダイオードやトランジスタなどの素子が得られるため、これらの応用デバイスを指向した研究が数多くなされている。^{1,2)}

スピコート法は発光素子や光起電力素子、あるいはトランジスタとして使用するのに適した数十～数百 nm の厚みを有する薄膜を簡便に得ることができるため、研究室における素子の試作に広く利用されており、導電性高分子のデバイス応用の発展に大きな貢献を果たしていることは論を待たない。一方で、この手法は数 g/l 以上と比較的濃厚な溶液を必要とし、さらに基板上に載せた溶液の 90%以上と考えられる大部分を回転時に吹き飛ばして無駄にするという欠点を有しており、実用デバイスの生産には向かない。また、単純なドロップキャスト法では厚みが 1 μm 以下の均一な膜を得ることが非常に困難である。

現在、スクリーン印刷法やインクジェットプリント法などの、商用印刷において確立されている技法を有機エレクトロニクスの分野に持ち込む研究も盛んになされているが、前述の手法に比べて装置が比較的大掛りなものである場合が多く、

また従来の印刷用インクとは大きく異なる材質及び性状の導電性高分子溶液を用いるため、これらに対する材料・機器両面からの緻密な条件合わせが必要となり、現在では大学の一研究室が機動的に取り組む課題というよりも、太陽電池などの具体的なデバイスの商業化を見越した大規模な研究開発プロジェクトの対象となっている。³⁾

このような状況に鑑み、筆者は比較的簡便な装置で実現可能でありながらこれまで有機エレクトロニクス分野ではあまり取り上げられてこなかった電気泳動堆積法を用いて、導電性高分子及びその複合体の製膜に取り組んできた。特に本研究課題では、高分子発光素子などに適する薄膜の作製ということを念頭においた条件化で、製膜導電性高分子の製膜時において観測される過渡電流波形と、材料効率という二つの側面から製膜過程を検討した。

2. 有機エレクトロニクスにおける電気泳動堆積法

2.1 電気泳動堆積法の概要

電気泳動堆積法による製膜については、初期の学術報告として1940年のHamakerのものが著名であり、比較的長い歴史を持つ分野である。⁴⁾ 本手法の原理は非常に単純である。すなわち、図1に示すように目的材料の微粒子を分散媒中に分散させた懸濁液中に一对の電極を挿入し、それらの間に適当な電圧を印加する。安定な懸濁液中の微粒子は表面電荷を持っているため、その表面電荷の極性と反対方向の電極の方向へ加速され（電気泳動）、電極に到達した微粒子は電極上に堆積する。このような単純な原理であるにもかかわらず、現在まで製膜過程の詳細については不明な点が多く、活発な検討がなされ続けている。^{5,6)} 導電性高分子を電気泳動堆積法で製膜する際には、当然のことながら、導電性高分子の微粒子の懸濁液を用いる。

ところで、筆者がしばしば受ける質問に、導電性高分子分野で古くから用いられてきた電解重合と何が違うのか、というものがある。そこで、これら二者の違いについて簡単に述べておく。

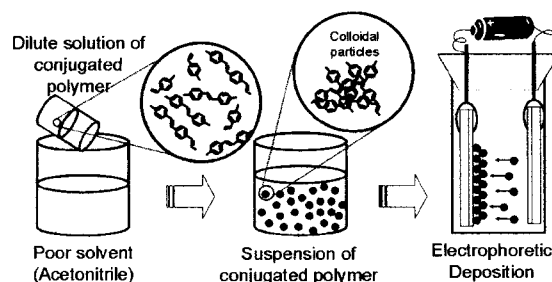


図1 導電性高分子の電気泳動堆積法の概要

電解重合と電気泳動堆積法の違いは、端的には目的材料の生成において電気化学反応を利用するか否かであると言える。すなわち前者では電気化学反応によって目的材料である導電性高分子の前駆体（モノマー）を高分子に変換する。この電気化学反応を引き起こすために電極間に与えた電位差を電極の近傍（分子1個のサイズ程度）に集中させる必要があるが、このために支持塩を高濃度に電解液中に導入してイオン伝導性を持たせる。一方、電気泳動堆積法では懸濁液内に存在している目的材料を電極上に移動させるだけであり、電位差の集中は必要なく、したがって基本的に分散媒自体は絶縁体である。

しかしながら、現実の懸濁液では不純物などの混入により分散媒が若干の導電性を持つなど理想的な系となっておらず、これが電気泳動堆積法における製膜過程の詳細な検討を困難にしている一因ではないかと考えられる。また、自動車車体の防錆塗装などの分野で実用化されている「電着塗装法」は、基本的には水の電気分解により生ずる局所的な水素イオン濃度の変化による塗料の凝集を利用するものであり、電気泳動堆積法とは製膜メカニズムが本質的に異なるが^{7,8)}、当初電気泳動堆積法と類似の「泳動電着法」などの名称で紹介されていたために現在でも混乱が残っているようである。⁹⁾

2.2 電気泳動堆積法による導電性高分子製膜

当初、導電性高分子のナノ構造化薄膜を作製するという目的で、電気泳動堆積法に注目した。導電性高分子の懸濁液の調製については色素増感

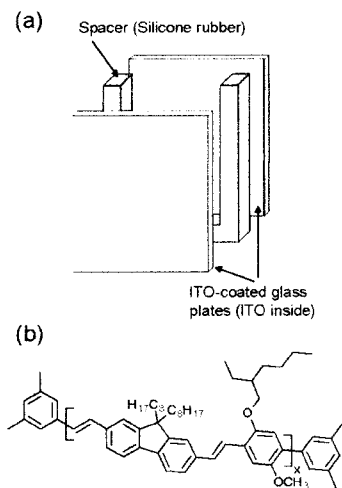


図2 (a)本研究で用いた薄層型セルの模式図
(b) PDOF-MEHPV の分子構造

型太陽電池における C_{60} ナノ微粒子の製膜などの報告^{10,11)}を参考に、目的材料のトルエン溶液を過剰量のアセトニトリルに投入する、いわゆる再沈法を利用することとした。製膜手順及び条件の例を以下に示す。濃度が 1 g/l となるように導電性高分子 poly(3-octadecylthiophene)をトルエンに溶解したもの 1 ml と、導電性高分子の貧溶媒であるアセトニトリル 9 ml を混合することで、分散媒をアセトニトリル:トルエン =9:1(容積比)の混合物とし、高分子濃度が 0.1 g/l である懸濁液 10 ml を得る。これを液体の光学測定などに用いるガラスセルなどの容器に充填し、電極間隔が 5 mm となるように一対の ITO ガラス基板電極を挿入する。電圧 100~300 V を電極間に数十秒印加することにより、負電極側に高分子が堆積する。¹²⁾ 以上のことから、この高分子の場合は微粒子が正に帯電することが分かるが、後述するように負に帯電する導電性高分子も存在する。もちろんのことながら、電極間隔、印加電圧、高分子濃度、分散媒の組成などのパラメータは目的により適宜調整する必要がある。

目的材料の微粒子を電極上に集めて製膜するという本手法の原理から予想されるように、得られる膜は基本的にナノ多孔質となる。しかしながら、導電性高分子の良溶媒であるトルエンを懸濁液中に多く含ませることで緻密かつ平滑な表面

を持つ膜が得られることが最近わかった。¹³⁾ この理由としては、乾燥の過程で良溶媒が濃縮され、微粒子間の界面が溶解するためであると考えている。

3. 製膜時の過渡電流波形

電界によって電荷を持つ微粒子を移動させるという基本原理から、製膜時に流れる電流波形は微粒子の運動を反映したものとなるはずである。そこで、電気泳動堆積法における製膜過程を検討するにあたって、はじめに電流波形に注目した。電流波形を測定するためには微粒子の移動経路がなるべく単純で、また電界分布が一樣となる形のセルが適している。このため、図2に示すような2枚の ITO ガラス電極をシリコンラバーで挟み込んだ薄層型セルを作製して使用した。¹⁴⁾ 膜が堆積される電極の有効面積は $1 \times 1.5 \text{ cm}^2$ 程度である。本研究で用いた導電性高分子である poly[(9,9-dioctyl-2,7-divinylfluorenylene)-alt-{2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene}] (PDOF-MEHPV) の分子構造も同図に示した。

前述のように、懸濁液の調製は再沈法による。^{10-12,15)} 具体的には、導電性高分子をトルエンに溶解したものを導電性高分子に対する貧溶媒であるアセトニトリルと混合した。アセトニトリルとトルエンの容積比を 1:1 とし、高分子濃度を 1.0 g/l ~ 0.05 g/l まで変化させた。また電極間隔は 5 mm とし、この間に 100 ~ 300 V の電圧を印加することで堆積を行ない、電流波形を記録した。な

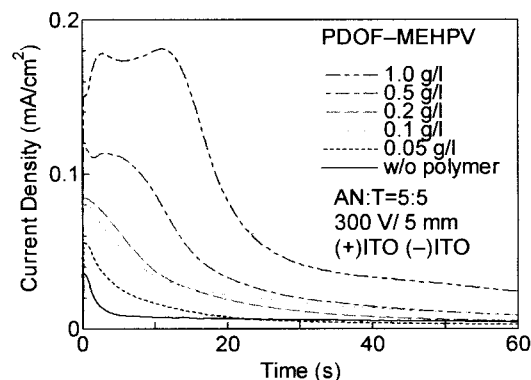


図3 電気泳動堆積中に観測される過渡電流

お、PDOF-MEHPV の場合は正電極側に堆積するため、微粒子は負に帯電していることが分かる。

以上の条件で得られた電気泳動堆積時の過渡電流波形の例を図3に示す。高分子濃度の増加に伴って電流が増加しており、観測された電流が懸濁液中の微粒子の運動を反映していると考えられる。また、特に高分子濃度 1.0 g/l の場合の電流波形には明瞭な屈曲点を伴う平坦部が観測される。この屈曲点の生じる時間と電圧の逆数とをプロットすると比例関係が得られ、これは微粒子のドリフト移動過程を反映したものであることが示唆される。即ち屈曲点に相当する走行時間 τ 、電極間隔 d 、印加電圧 V を用いると、導電性高分子微粒子の電気泳動移動度 μ は $\mu = d^2 / (V \cdot \tau)$ と表される。図3に示した結果を代入することにより、 $\mu = 7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ と求められた。¹⁴⁾ この値は無機セラミクス微粒子において報告されているものと同様のオーダーである。¹⁶⁾

また、電極間隔を変えながら同様の測定を行なったところ、2 ~ 5 mm の電極間隔においてほぼ同一の μ を与える電流波形が得られ、このことは過渡電流波形における屈曲点が高分子微粒子の走行時間に対応するというモデルの妥当性を示すものと考えられる。¹⁷⁾

図3に示した過渡電流波形は、アモルファス半導体や有機半導体などにおける光キャリア^{18,19)} や炭化水素中の光励起イオン²⁰⁾ の移動度を求める際に用いられる Time-of-Flight 法で観測される過渡光電流波形とよく似ている。この分野では、屈曲点不明瞭な場合に、過渡電流波形を両対数グラフにプロットすることで屈曲点を強調させて特定するという解析法が使用される。これに倣い、一連の電流波形において高分子濃度が 1.0 g/l より低い場合に得られた電流波形を両対数プロットしたところ、0.5 及び 0.2 g/l の波形において、屈曲点を見出すことができた。その結果、高分子濃度が低いほど電気泳動移動度が高くなることが分かった。²¹⁾ この原因としては、懸濁液中の高分子濃度の増加と共に衝突や乱流の影響がより顕著になるため、微粒子の運動が阻害されるということが考えられる。

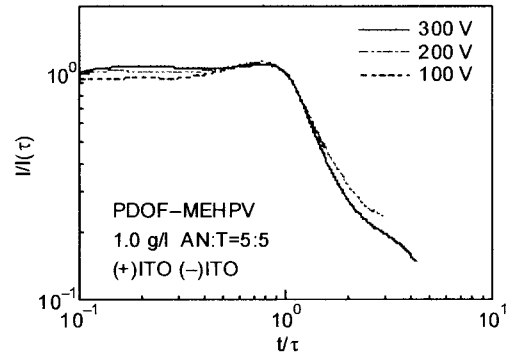


図4 屈曲点の時間 τ 及び電流 $I(t)$ で規格化した過渡電流

さらに図4に示すように、異なる印加電圧における電流波形を屈曲点の時間及び電流で規格化すると、ほぼ単一の曲線に重なるというスケールリング挙動が確認された。この挙動はアモルファス半導体や有機半導体などにおける過渡光電流でも見出されているものであるが、Scher と Montroll によって単純な移流拡散モデルでは再現できないことが指摘されている。¹⁹⁾ Time-of-Flight 法で観測される過渡光電流は、よく知られているように絶縁体中に生じた光キャリアによって電極上に生じる影像電荷に起因するものである。¹⁸⁾ 一方、電気泳動堆積時に観測される電流は、コロイド微粒子が電極に到達した際に電荷が中和されることに起因するものと考えられる。このように発生機構が大きく異なるにも関わらず共通した挙動が観測されることは興味深い、残念ながら現状では後者についての明快なモデルを提示できていない。

4. 材料効率の評価

前述のようにスピコート法による導電性高分子の製膜は簡便であるものの、材料効率、すなわち材料の仕込み量に対する膜として基板上に残る量の比が非常に低いという問題がある。これに対し、電気泳動堆積法では当初から十分に製膜時間をとった場合に懸濁液が殆ど透明になることが観察されたため、材料効率が高いということが分かった。しかしながら、本研究で対象としているナノ構造化膜は発光素子や太陽電池などへの応用を目的としており、膜厚が高々数百 nm で

ある上に多孔質膜であるため、電極上に堆積した高分子量を直接見積もることが難しく、その定量的な評価は困難であると考えていた。

しかしながら、前章に記した研究を行なううちに、基板上に堆積した高分子量を測るのではなく堆積後に懸濁液中に残存した高分子を測ればよい、ということに気づいた。すなわち、堆積前後で懸濁液の光吸収スペクトルがどのように変化するかを調べればよい。

この目的のため、PDOF-MEHPV の濃度を 0.1 g/l で一定とし、アセトニトリル：トルエン比を 9:1 ~ 5:5 と変化させた懸濁液を調製し、電極間隔 5 mm の薄層型セルを用いて製膜を行なった。その際、製膜時間を変えながら、容器内に残存する懸濁液を採取し、その光吸収スペクトルを測定した。²²⁾

図 5 にアセトニトリル：トルエン = 8:2 の場合の残留懸濁液の光吸収スペクトルを示す。堆積が進むにつれて PDOF-MEHPV の HOMO-LUMO 遷移に相当する 450 nm 付近の光吸収が減少しており、10 秒以内で懸濁液はほぼ透明となることが観測された。原液と 10 秒間堆積後の残留懸濁液との吸光度のピーク値はそれぞれ 0.68 及び 0.027 であり、この時の材料効率率は約 96% であると計算される。

分散媒中のアセトニトリルの含有率に対して材料効率をプロットしたものを図 6 に示す。PDOF-MEHPV の貧溶媒であるアセトニトリル

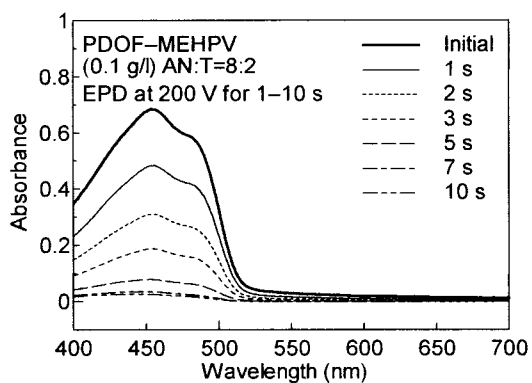


図 5: 種々の堆積時間経過後の懸濁液の光吸収スペクトル

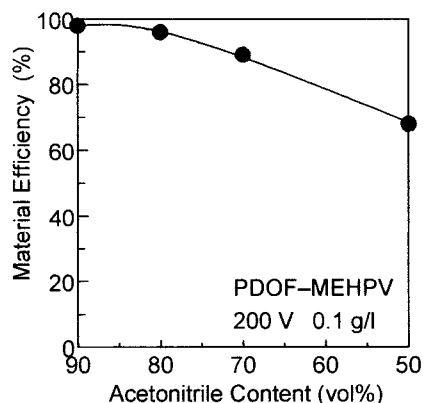


図 6: 分散媒中のアセトニトリルの含有率と材料効率との関係

の比率が高い場合には、90%を超える高い材料効率を得られるが、アセトニトリルとトルエンが同量含まれる場合には、材料効率は 68% に低下する。また、堆積時の印加電圧を上げた場合、堆積は速くなるが最終的な材料効率は変わらない。以上の結果より、材料効率は懸濁液中の分散媒に溶解する高分子の量により決定されると推測される。²³⁾

また、この研究の過程で、10 cm 角サイズの ITO ガラス基板上的のほぼ全面にわたって均一な製膜を行えることを確認した。²²⁾

5. まとめ

導電性高分子を電気泳動堆積法で製膜する際の基礎的な知見を得ることを目的として行なった二種類の研究について報告した。1.0 g/l と比較的濃厚な懸濁液を用いた場合に電気泳動堆積時に流れる過渡電流波形は、明瞭な平坦部と屈曲点からなっていた。この電流波形を懸濁液中の導電性高分子微粒子のドリフト移動を反映したものと考え、電気泳動移動度を求めたところ、既報のセラミックス微粒子におけるものと同程度の値が得られた。

また、材料効率については、残留懸濁液の光吸収スペクトルを使うことで、作製された膜の表面モルフォロジーによらず定量的に求められることが分かった。膜がナノ多孔質となるような条件である懸濁液中のアセトニトリル含有量が多い場合には、90%を超える材料効率を得ることがで

きた。一方、平坦膜が得られるようなアセトニトリル含有量が少ない条件では、68%程度に低下することが分かった。

現在、これまで主な研究対象としてきた発光素子に加えて、本手法を用いて作製した導電性高分子とフラーレンの複合膜を光起電力素子への応用することも試みている。^{24,25)}このようなターゲット材料を複数含む懸濁液における製膜過程は、単一材料の場合に比べてより複雑であるが、応用上重要な課題であるといえる。本研究で得られた知見を基にして、このような系についても詳しく調べていきたいと考えている。

謝 辞

本研究は(財)高柳記念電子科学技術振興財団の助成を受けて実施しました。ここに記して謝意を表します。

文 献

- 1) 吉野勝美: 導電性高分子のはなし, 日刊工業新聞社 (2001)
- 2) 吉野勝美, 小野田光宣: 高分子エレクトロニクス, コロナ社(1996)
- 3) F. C. Krebs, M. Jørgensen, K. Norrman, O. Hagemann, J. Alstrup, T. D. Nielsen, J. Fyenbo, K. Larsen, J. Kristensen: *Sol. Ener. Mater. Sol. Cel.* **93** (2009) 422.
- 4) H. C. Hamaker: *Trans. Farad. Soc.* **36** (1940) 279.
- 5) L. Besra and M. Liu: *Prog. Mater. Sci.* **52** (2007) 1.
- 6) O. O. Van der Biest, L. J. Vandeperre: *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29** (1999) 327.
- 7) 古野伸夫, 大藪権昭: *色材* **44** (1971) 360.
- 8) N. Furuno, H. Kawai and N. Oyabu: *J. Coll. Int. Sci.* **55** (1976) 297.
- 9) (財)電気技術者試験センター: 平成 17 年第三種電気主任技術者試験「機械」問 12 (この設問は両者を混同していると考えられる。)
- 10) P. V. Kamat, S. Barazzouk, K. G. Thomas, and S. Hotchandani: *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 4014.
- 11) S. Barazzouk, S. Hotchandani and P. V. Kamat: *Adv. Mater.* **13** (2001) 1614.
- 12) K. Tada and M. Onoda: *Adv. Funct. Mater.* **12** (2002) 420.
- 13) K. Tada and M. Onoda: *J. Phys. D* **42** (2008) 032001.
- 14) K. Tada and M. Onoda: *J. Phys. D* **42** (2009) 132001.
- 15) H. Kasai, H. S. Nalwa, H. Oikawa, S. Okada, H. Matsuda, N. Minami, A. Kakuta, K. Ono, A. Mukoh and H. Nakanishi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L1132.
- 16) Y. Fukada, N. Nagarajan, W. Mekky, Y. Bao, H.-S. Kim, and P. S. Nicholson: *J. Mater. Sci.* **39** (2004) 787.
- 17) K. Tada and M. Onoda: *Physics Procedia*, **14** (2011) 58.
- 18) W. E. Spear: *J. Non-Cryst. Solids* **1** (1969) 197.
- 19) H. Scher and E. W. Montroll: *Phys. Rev. B* **12** (1975) 2455.
- 20) W. F. Schmidt, G. Bakale, A. Khrapak and K. Yoshino: *J. Soc. Elect. Mat. Eng.* **10** (2010) 19.
- 21) K. Tada and M. Onoda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **49** (2010) 061602.
- 22) K. Tada and M. Onoda: *J. Phys. D* **42** (2009) 172001.
- 23) K. Tada and M. Onoda: *IEICE Trans. Electron. E-94C* (2011) 193.
- 24) K. Tada and M. Onoda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **49** (2010) 101602.
- 25) K. Tada and M. Onoda: *Sol. Ener. Mater. Sol. Cel.* **95** (2011) 688.