

Title	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
Author(s)	多田,和也;小野田,光宣
Citation	電気材料技術雑誌. 2011, 20(1), p. 11-17
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/76860
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

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

多田和也、小野田光宣

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

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行った実験的検討について報告 する。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、µ= 7×10⁻⁵ cm²/(V·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。 キーワード:導電性高分子、電気泳動堆積法、電気泳動移動度、材料効率

Study on the Film-Deposition Process in Electrophoretic Deposition of Conjugated Polymer

Kazuya TADA, Mitsuyoshi ONODA

Division of Electrical Engineering, University of Hyogo, 2167 Shosha, Himeji, Hyogo 671-2280, Japan

Some experimental study on the film-deposition process in the electrophoretic deposition of conjugated polymer has been reported. Transient current profile during the electrophoretic deposition in relatively thick (~1.0 g/l) suspension consists of a plateau followed by a distinct break, similar to that found in time-of-flight experiments to study the dynamics of photoexcited carriers. The electrophoretic mobility has been calculated as $\mu = 7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. The material efficiency, which means the ultimate recovery rate of the target material on the electrode to be deposited from the suspension, has been estimated by measuring the optical absorption spectrum of suspension before and after a deposition, giving the material efficiency over 95% for a suspension containing large amount of poor solvent of the polymer

Keywords: Conjugated polymer, Electrophoretic deposition, Electrophoretic Mobility, Material Efficiency

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 スピン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)}

スピンコート法は発光素子や光起電力素子、あ

電気材料技術雑誌 第20巻第1号 J. Soc. Elect. Mat. Eng. Vol.20, No.1 2011

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 gl 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、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 クスの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。本論文では、 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 過程を調べた結果について報告する。

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対の電極を挿入し、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、導電性高分子の分野で仕事をされて きた読者の中には、図1の一番右側に示した電極 構成を見て「これは電解重合法と何が違うの か?」と思われる方もいるのではないだろうか。 実際、学会発表の場などでもそのような質問を受 けることが多いので、これら二者の違いについて 簡単に述べておく。

電解重合法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



図1 導電性高分子の電気泳動堆積法の概要 Fig. 1 Scheme of electrophoretic deposition of conjugated polymer

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 型太陽電池における C60 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 1g/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9ml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。



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

Fig. 2 (a) Scheme of the thin-slab vessel used in this study. (b) Molecular structure of PDOF-MEHPV.

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、また電界分布が一様となる形 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 1×1.5 cm² 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-divinylenefluorenylene)alt-{2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenyle ne}](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 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1.0g/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 $\mu = d^2/(V \cdot t)$ と表さ れる。図3に示した結果を代入することにより、 $\mu = 7 \times 10^5 \text{ cm}^2/(V \cdot s)$ 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



図4 屈曲点の時間 τ 及び電流 *I(τ)* で規格化 した過渡電流

Fig. 4 Transient currents normalized by the time and current at their breaks.

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、 屈曲点が不明瞭な場合に、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。

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) Timeof-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が、 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

前述のようにスピン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 0.1g/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。



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

Fig. 5 Optical absorption spectra of suspension after deposition for various periods.

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秒間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



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

Fig. 6 Relationship between material efficiency and acetonitrile content in dispersion medium.

電気材料技術雑誌 第20巻第1号

J. Soc. Elect. Mat. Eng. Vol.20, No.1 2 0 1 1

0.027 であり、この時の材料効率は約 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 の比率が高い場合には、90%を超える高い材料効 率が得られるが、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。

5. まとめ

本論文では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情報を得ることを目的と して行なった2つ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 したものと考えることで、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、電気泳動堆積法を用いて導電性高分子と フラーレンの複合膜を作製し、光起電力素子への 応用を試みている。²²⁾ 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 課題であると考えている。本研究で得られた知見 を基にして、詳しく調べていきたいと考えている。

参考文献

- 吉野勝美: 導電性高分子のはなし、日刊工業 新聞社 (2001)
- 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)
- 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.
- H. C. Hamaker: Trans. Farad. Soc. 36 (1940) 279.
- L. Besra and M. Liu: Prog. Mater. Sci. 52 (2007) 1.
- 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.
- 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。)
- P. V. Kamat, S. Barazzouk, K. G. Thomas, and S. Hotchandani: J. Phys. Chem. B 104 (2000) 4014.
- 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.
- 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, in press.

— 16 —

- W. E. Spear: J. Non-Cryst. Solids 1 (1969) 197.
- 19) H. Scher and E. W. Montroll: Phys. Rev. B 12 (1975) 2455.
- W. F. Schmidt, G. Bakale, A. Khrapak and K. Yoshino: J. Soc. Elect. Mat. Eng. 10 (2010) 19.
- 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: Jpn. J. Appl. Phys.
 49 (2010) 101602.

(2011年7月15日受理)



多田 和也

1972年生。1992年3月奈良工業高等專 門学校電気工学科卒業。同年4月大阪大 学工学部電子工学科編入。1998年3月同 大学大学院工学研究科博士後期課程修了。

同年 4 月姫路工業大学工学部電気工学科助手。現在、兵庫県 立大学大学院工学研究科准教授。博士(工学)。現在、主として 導電性高分子の電子光物性と電子素子応用に関する研究に従 事。応用物理学会、電気学会、電子情報通信学会、電気化学 会、APS 会員。



小野田 光宣

1951 年生。1975 年 3 月姫路工業大学工 学部電気工学科卒業。1977 年 3 月同大学 大学院工学研究科修士課程修了。同大学 助手、助教授、教授を経て、2004 年 4 月

から兵庫県立大学大学院工学研究科教授。工学博士(大阪大学)。 1994年から1年間ペンシルバニア大学化学科客員教授(2000 年ノーベル化学賞受賞者 Alan G. MacDiarmid 教授(2007年 逝去)研究室に滞在)。現在、主として導電性高分子の電気化学 物性と生体機能応用に関する研究に従事。応用物理学会、電 子情報通信学会、電気学会、高分子学会、日本液晶学会、IEEE 会員。

(本論文は平成22年度優秀論文賞の受賞内容に、最近得ら れた結果を加えてまとめたものである。)