

(3) サブテーマ1：有機材料による光電変換素子の高機能化と新規応用開発

九州工業大学 金藤敬一、高嶋 授

① 研究概要

有機材料はこれまで効率や応答速度、耐久性など無機半導体を凌ぐ電子デバイスの材料として実用化は難しいと考えられてきた。しかし、有機材料は大面積の発光素子(OLED)、低コストの太陽電池、フレキシブルな透明薄膜トランジスタなど無機半導体では実現できない新しい概念の電子材料として一部実用化が始まり注目を集めている。例えば、生体が有機材料で構成され、葉緑素による光合成はそのエネルギー変換効率が100%に近く環境に低負荷であることを考えると、こうした生体系のメカニズムを光電変換デバイスに模倣することは大変意義深いことである。欧米の先進国は勿論のこと、韓国、中国、インドなど国家を上げて有機材料による電子デバイスの研究が取り込まれており、電子産業に国の経済基盤を置く我が国においても早急に取り組まなければならない重要な研究テーマである。

有機材料による高機能の電子デバイスの本格的な実用化にはまだ課題は多い。例えば、有機材料を用いて光電変換デバイスを作成することによって、容易に光起電力効果を観測することができるが、実用レベルに変換効率を高めることは容易ではない。また、有機薄膜トランジスタなどでもスイッチングや増幅作用は見られるものの、その増幅率や応答速度の面で現段階では実用レベルには至っていないのが現状である。こうした電子デバイスの性能は、一つには電荷を運ぶキャリアの移動度によって決まるが、有機材料の移動度は無機半導体に較べると格段に低い。移動度は材料の分子構造や凝集構造(結晶性)に大きく依存し、無機材料では共有結合と高い結晶性により高い移動度を有するが、有機材料では分子構成の多様さと共に、分子間結合の複雑が加わり、分子凝集構造を高度に制御して秩序化することは難しいためである。例えば、シリコンなどの無機半導体では移動度が数千 cm^2/Vs に対して、アントラセンなどの低分子量の有機結晶ではキャリア移動度が数 cm^2/Vs 程度で高分子材料ではたかだか 10^{-4} cm^2/Vs 程度である。しかし、導電性高分子のポリヘキシルチオフェンでは、個々の分子の立体規則性を高め凝集過程で結晶性を上げることによって移動度が1~2桁上昇できることが判り、アモルファスシリコンに並ぶ移動度の材料が実現できることが明らかになった。さらに、電子素子作成上の問題点として光起電力効果を引き起こす接合界面の基本的なエネルギー構造や電子状態が十分に理解されていない点が挙げられる。勿論これまで確立されてきた無機半導体による光電変換素子のモデルがある程度応用できるが、詳細に至っては全く異なった体系で基礎的な概念から考え直さなければならない。例えば、グレッツェルによる色素増感型太陽電池は、新しい概

念の接合界面を用いる太陽電池としてシリコンアモルファス太陽電池を凌ぐ変換効率が得られている。このように、有機材料による電子デバイスはその機能を発現する仕組みを基本的な立場に立ち戻って十分に吟味し、従来からの考え方に束縛されないモデル化と、最新の材料開発技術を協調的に展開することにより、よりデバイス性能や材料特性をより実用的レベルにまで高めることが可能である。

本研究では有機材料、特に導電性高分子を用いた光電変換素子について光キャリアーの生成と移動度を決定する要因を詳細に探りその機能向上および新規応用に関する研究を行った。

フェーズ I では、まず光電変換機能の要素技術の中でのキャリアー輸送能、特に正孔輸送性有機材料の移動度についてその性能評価を行った。その結果、導電性高分子において高い立体規則性を有した主鎖構造体では π 電子の非局在化が増強され、高分子全体が空間的に長い一つのバンドを形成するが、折れ曲がりが多くなるとそれぞれのセグメントが一つのドメインを形成し、セグメントが長くなるとエネルギー的に安定な電子状態をとりこれがホールキャリアーの捕獲中心になる。逆にセグメント長が短いとドリフトするホールキャリアーに対してはバリアーとなって、極端に移動度が低くなると考えられる。また、側鎖長の上昇は、高分子間距離の上昇を意味し、分子間ホッピングの為の活性化エネルギーは上昇し、移動度の低下を招く結果が得られた。傾向として、側鎖長の上昇による移動度の低下傾向は、側鎖アルカンがブチルからドデシルに至る間で約 1 桁の移動度の低下が見られるものの、立体規則性の低下はそれ自体で、1 桁以上の低下を招く。すなわち立体規則性は、電子導電性高分子のキャリアー移動度に極めて大きな影響を及ぼし、重要な因子であることが判明した。この結果はまた、他の主鎖構造を有する導電性高分子にも適用される考え方と見なされる。従って、より体系的な見地から表現すれば、側鎖構造と比較して主鎖構造が、キャリアー輸送能に大きな影響を及ぼすことが判った。

フェーズ I で行った光電変換素子におけるキャリアー輸送能についての評価検討と共に、光電変換素子においての、もう一つの極めて重要な要素として、キャリアー生成能が挙げられる。従って、フェーズ II では、キャリアー生成効率に着目し、有機分子材料におけるキャリアー生成効率と分子構造の関係性を探ると共に、実際に幾つかのモデルデバイスに適用し、その結果得られた性能について評価検討を行った。

まずは、最もシンプルな素子構造を有するアルミニウム/ポリアルキルチオフェン/金又は酸化インジウム錫 (ITO) (Al/PAT/Au, ITO) 型サンドイッチ素子を作成し、光電変換能を担うポリアルキルチオフェンの立体構造及び側鎖長依存性について、調査検討を行った。本

デバイスに対するアクションスペクトル測定の結果、スペクトル構造は、ポリアルキルチオフェンの吸収スペクトルとほぼ同じ構造を有した結果が得られた。すなわちAl/PAT/Au素子では、PAT領域がキャリアー生成領域として有効に働いていることが解る。またアクションスペクトルのPAT層厚み依存性と、光照射面依存性、及びAu/PAT/Au素子での結果から、光キャリアーはAl/PAT界面で生成されていることが判明した。側鎖長、及び立体規則性の相違等ポリアルキルチオフェンの高分子構造の主要因子とアクションスペクトルのピーク強度との相関性を明らかにし、短い側鎖長と高い立体規則性が変換効率を向上させる事を示した。ポリアルキルチオフェンの有する光電変換性を湿式色素増感型太陽電池へ適用し、非電解質型の太陽電池の試作に成功した。従来型の金属錯体系の色素と比較して耐候性等の面で性能向上が得られた。

② フェーズ I の取り組み (H9年11月～H12年3月)

②-1 目的及び目標

移動度の評価法について概観し、有機電子デバイス材料として特に注目されている導電性高分子、ポリアルキルチオフェンの立体規則性やアルキル鎖長が正孔移動度にどのように影響を与えるかについて、Time of Flight (TOF)や電界効果(Field effect; EF)により評価した移動度をもとに輸送機構について検討する。さらにポリアニリンの移動度についても言及す。電子デバイスの材料としてよく研究されている導電性高分子を主とする有機材料の構造を図3-1に示す。これらは π 電子共役系を持つためバンドギャップは1.5～4eVでほぼ可視光領域に光応答性機能を持つ。また、不純物のドーピングによって容易にキャリアーが生成されるので、無機半導体とよく似た電気的・光学的性質を示す。しかし、電子は主に分子内に局在しているので、電子のエネルギー準位は離散的でバンド幅は無機半導体より狭い。分子間相互作用が強ければバンド幅は広くなりキャリアー移動は大きくなるが、分子間は弱いファンデルワールス結合であるため、高い移動度は期待できない。もっともデバイスのチャンネル長を分子の大きさ程度にできれば量子デバイスとして期待できる。

一方、導電性高分子では理想的に分子の長さが無限の場合、分子鎖に沿った移動度は極めて大きいと予想されるが、実際には折れ曲がりや絡みに捻れなどによって分子の直鎖性や平面性が失われキャリアーの移動度は小さい。顔料を除いて低分子の有機材料は有機溶媒によく溶けるので精製や結晶化が容易であるが、殆どの導電性高分子は不溶不融のため加工に乏しく高純度化や配向化、結晶化はさらに難しい。しかし、アルキル基など長い側鎖を付けることによって有機溶媒に溶けるようになる。側鎖をつけることによって、head-head, head-tailおよびtail-tailのように結合の自由度が増すので、立体規則性や平

面性が低下する。結合をhead-tailに正確に制御することによって立体規則性や平面性を高め、移動度を大きくすることができる。それでも純度や結晶性を無機半導体のレベルに高めることは非常に難しい。特に導電性高分子では無機半導体の自由電子とは違った概念のキャリアーが電導に寄与する。それらは基底状態が非縮退したポリチオフェンでは酸化によって一個の π 電子が抜き取られ結合交替に不連続が生じたポラロン、および2個の π 電子が抜き取られたバイポラロンなどである。これらのキャリアーは磁気的および光学的測定によって存在が確認されているが、輸送や電導特性などの測定では実体が掴み難い。導電性高分子の電導機構を議論する際には、これらのキャリアーを念頭においておかなければならない。

②-2 研究方法及び結果

キャリアーは電界によって加速されるが格子の熱振動や不純物によって散乱され一定速度となる。これはちょうど雨の落下速度が一定になるのと同じである。印加電界を E とすると、キャリアーの速度 v は、 $v = \mu E$ のように電界に比例しその比例定数が移動度として定義される。本来移動度は電界に依存しないが、プールのフレンケル効果、ポラロンホッピングあるいはBasslerの提唱する乱雑系の非対角項モデル[1, 2]など多くの場合は電界に依存する。プールのフレンケル効果は、イオン化不純物などに捕獲されたキャリアーが強い電界によって捕獲中心から出やすくなって移動度が増加する現象である。この場合、移動度は $\ln \mu \propto E^{1/2}$ である。キャリアーが自分の電荷で周りの原子の位置を歪ませ自己束縛された状態をポラロンといい、ポラロンホッピングモデルではキャリアーの移動度は $\ln \mu \propto E$ の電界依存性となる。Basslerの乱雑系モデルでは、媒質中の捕獲中心がエネルギー的にも空間的にも乱雑に分布している系で、モンテカルロ法によるシミュレーションによって移動度の電界強度依存性を求めることができる。すなわち、キャリアーの移動が捕獲中心の空間的な乱雑さに支配される系では、低電界で電界方向と違う（非対角）方向にキャリアーが移動しやすければ、回り道をすることで移動度の負の電界依存性が説明されている。エネルギー的に乱雑な系でキャリアーの捕獲が支配されれば移動度は正の電界依存性を示す。いずれにせよBasslerのモデルでも移動度の電界依存性は説明できる。

移動度の測定はTOF, FE, ホール効果、空間電荷制限電流 (Space Charge Limited Current; SCLC) 法、その他の方法がある。いずれも、何らかの方法で過剰キャリアーを生成、あるいはキャリアー濃度 (n) を求めた上で移動度を評価する。導電性高分子の場合、電気化学的な酸化電流の時間積分からキャリアー濃度を推定できるので、電導度が判れば間接的ではあるが移動度を求めることができる。

TOF法では、図3-2に示すように試料の片面にパルス光を照射してシート状の光キャリア

一を生成し、電極間距離 l を走行する時間 (T_{tr}) を光電流の波形から求める。キャリアーの速度 (v) は $v = l/T_{tr}$ であるから、もし、印加電圧 (V) が電極間で均一であれば電界 $E = V/l$ より、 $\mu = l^2/VT_{tr}$ から移動度が求まる。この場合、光キャリアーの寿命が電極間を走行する時間より十分長いことが条件である。これは誘起電荷量の電界依存性のプロット (Schubweg 曲線) より確認できる。図3-3はTOF測定装置一式の全体写真である。図3-4に用いたTOF測定用セルの構造を示す。FE法は図3-5に示す電界効果トランジスタを作製し、ゲート電圧 (V_G) によりゲート絶縁容量 (C) を挟んだチャンネルに過剰キャリアー ($\Delta Q = CV_G$) を誘起し、ソース・ドレイン間を流れる電流の増加分から $\Delta J = \Delta Q\mu E$ より移動度を評価した。

②-3 考察

a) ポリアルキルチオフェンの移動度とアルキル鎖長と立体規則性

ITO (Au) /PAT n /Al構造の電流 - 電圧特性は図3-6示すように良好な整流性を示す。PAT n の n はアルキル鎖に含まれる炭素数を示す。たとえば、PAT6はポリ (3 - ヘキシルチオフェン) の意味である。整流特性はPAT6がAlとの間に形成されたショットキー接合とITO (Au) とのオーム接触による [3, 4, 5, 6]。これはPATがp型半導体、Alは仕事関数の小さい金属として振舞うことによる。逆バイアスを印加してAl電極側から光を照射したとき光電流によるTOFの信号は最も大きく観測される。後の章で詳細を述べるように、光キャリアーはPATのAl電極とのショットキー界面で生成され、電子は内部電場によりAl電極へまたホールはITO (Au) 電極に流れ、そのキャリアーは正孔であることが推定できる。

図3-7にHT-PAT10におけるTOFの信号からキャリアーの電極間の走行時間 T_{tr} を求める典型的なScher-Montrolli [7] による \log - \log プロットを示す。キャストフィルムのほうが、スピコートフィルムより非分散型の伝導を示すが、移動度はほぼ同じである [4]。走行時間 T_{tr} は光電流曲線の折れ曲がり点の前と後の接線の交点になる時間から求める。図3-8にアルキル鎖長の異なったHT-PAT n のスピコート膜におけるTOF移動度の電界強度依存性をまとめる。HT-PAT4は 2×10^5 V/cmの電界強度で 0.028 cm²/VsとHT-PAT n の中で最大の移動度を示す [4, 8]。アルキル鎖が短いほど大きい移動度を示す。

興味ある現象として、HT-PAT n フィルムでは電界強度が 3×10^5 V/cm以下では、移動度は負の電界依存性を示す。このメカニズムは、Basslerらの提唱する空間的乱雑さによる非対角項によるキャリアー輸送機構で説明が可能と思われる。しかし、可能性が高いメカニズムとして、図3-9に示すようにショットキー接合における不均一電界のモデルによっても、TOF移動度の負の電界強度依存性を説明できることが報告した [9]。即ち、ショットキー接合によって形成される空乏層の抵抗はバルク領域に較べて2~6桁大きいことから、印加電圧の95%近くが空乏層に架かり、キャリアーが空乏層で生成された後、バルク領域にか

けられた電界によってドリフトするとすれば移動度は最も高い $0.02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であり、移動度の負の電界依存性が説明できることを証明した。

HT-PAT4における電界効果による典型的なゲート電圧をパラメータにしたドレイン電流-ドレイン電圧を図3-10に示す[11]。この図からも明らかなようにドレイン電圧が高くなるとドレイン電流が飽和の傾向を示すいわゆるピンチオフが現れ良好な電界効果トランジスタとして動作していることがわかる。この曲線の線形領域から求めた移動度を図3-11にTOFによる低電界での移動度のアルキル鎖長依存性[50]と共に示す。この結果から明らかなように、TOFとFE法で見積もられる移動度はほぼ同じである。FE移動度はフィルムの面内方向の移動度を測定し、TOFでは膜面に垂直方向の移動度を測定するので、異方性がなければ基本的には移動度は同じである。即ち、実験に用いたフィルムは異方性がないことになる。HT-PAT4に比べHT-PAT18の移動度はほぼ4桁小さい[10, 11]。

図3-12に伝導度 (σ) とキャリアー濃度 (n) のアルキル鎖長依存性を示す。伝導度は n が12以下ではほぼ一定であるが、 $n=18$ で極端に小さくなっている。これはHead to Tailに結合していてもアルキル鎖が極端に長くなると、側鎖の絡みによって主鎖に歪みやねじれが生じるためである。いずれのHT-PAT n フィルムにおいてもキャリアー濃度はほぼ同じ $10^{15} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ なので、電導度は主に移動度で決まっていることがわかる[10, 11]。更に、 n が12以下ではキャリアー濃度が少なくなっているのは、側鎖が短くなると精製が効果的にできるため、より高純度であることを示唆しているものと思われる。

以上の結果、ポリアルキルチオフェンにおける立体規則性と移動度の関係は分子構造と一次元的なエネルギー構造との関係を図3-13に示すものと推測される。即ち、立体規則性が高い構造では π 電子の非局在化が大きく高分子全体が空間的に長い一つのバンドを形成するが、折れ曲がりが多くなるとそれぞれのセグメントが一つのドメインを形成し、セグメントが長くなるとエネルギー的に安定な電子状態をとり電子の捕獲中心になる。逆にセグメントが短いとドリフトする電子に対してはバリアーとなって、極端に移動度が低くなると考えられる。

b) ポリアニリンの移動度

図3-1(d)に示すポリアニリン(PAN)とポリメトキシアニリン($R_1=\text{OCH}_3$; PMAN)は、長いアルキル鎖を付加しなくてもN-methyl-2pyrrolidinone(NMP)などの有機溶媒によく溶ける唯一の導電性高分子である[12]。塩基性エメラルディンは150年以上も前から染料のエメラルディンあるいはペリグラニンとして知られており、アニリンを酸化重合によって合成することができる。絶縁性の塩基性エメラルディンを酸性水溶液に浸すと、電導度が数S/cmの高い電導性を示すエメラルディン塩が得られる。ポリアニリン誘導体のフィルムについてTOF移動度を本プロジェクトによって世界で始めて求めることができた[12, 13]。NMP溶液

からのPANやPMANのフィルムは光キャリアーの寿命が短く移動度を評価することができなかつたが、PMANをジクロロメタン溶液でキャストすることで図3-14に示すようにTOF移動度を求めることができた。キャストフィルムはTOF移動度が $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 強で電界に殆ど依存しないが、スピコートフィルムでは移動度は電界に強く依存し、電界が $1\text{MV}/\text{cm}$ のとき、 $1.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であることを見出した。キャストフィルムとスピコートフィルムの移動度の差は、キャストフィルムでは結晶性が高く高分子間のキャリアー移動が比較的容易であるのに対して、スピコートフィルムでは急速に凝集したため高分子間の一次構造および凝集構造自体に乱れが多いためと考えられる。

③ フェーズⅡの取り組み（H12年4月～H13年3月）

③-1 目的及び目標

本フェーズでは、光電変換素子のもう一つの主要な機能因子である光キャリアー生成能に着目しこれを主たる研究対象とするとともに、さまざまな構造素子に対して高い移動度を有する半導体高分子を適用し、その結果を評価検討した。

光起電力素子を作成し効率を決定する要因の解明と特性向上に関する研究を行うため、ポリアルキルチオフェンの立体規則性と側鎖長と光起電力効果との関連を調べた[14]。素子構造としては、最も単純な素子構造を有するアルミニウム/ポリアルキルチオフェン/金もしくはITO構造のサンドイッチ素子を対象とし、ポリアルキルチオフェンの主鎖構造による、キャリアー生成率の依存性を調査するとともに、キャリアー形成領域の特定等についても調査検討を行った。

有機EL素子等で用いられている各キャリアーの生成輸送等に特化した層を積み重ねることにより形成されるキャリアー生成層のキャリアー生成能について調査した。これは、無機系シリコン半導体では一般に用いられてきた、いわゆるN型層の導入を行い、p-n接合域でのキャリアー分離能等について調査検討を行った。

湿式型太陽電池では極めて高い光電変換性能を呈していることから、次世代型太陽電池としてその実用化が大きく期待されている[15]。こうした湿式太陽電池のばあい、電解液層の密閉技術が素子寿命を決定づける。作成プロセスの面から、こうした電解層を使用しないいわゆる全固体化技術の確立が大きな課題となっている。また、現在最も一般的に使用されている光電変換色素はコード名N3と呼ばれた色素である。これをn-型半導体である酸化チタン表面に固定化するのは、N3色素のカルボキシル基と酸化チタンとの間で形成されるエステル結合である。これは、脱水反応であり強い乾燥環境下で固定化が安定化される。この機構は逆に、駆動環境から進入する水分により、吸着色素は容易に剥離する。こうした耐候性の面でN3系増感太陽電池は大きな課題を有している。ここでは、湿式型色素

増感太陽電池への導電性高分子の適用を試み、光電変換性能を調査検討した。また固定化された導電性高分子の耐候性能について評価検討を行った。

③-2 研究方法及び結果

光電変換能力は、照射される光強度にも依存する。従って、通常一定光量の照射光を用いることで、各波長での光電変換効率の詳細な比較検討が可能となる。ここでは、一定光量分光測定を基本評価法として、各波長光に対する光電変換のスペクトル分布を調査することにより、光電変換に寄与しているデバイス領域を特定すると共に、デバイス構造と光電変換能について比較検討を行った。

Al/HT-PAT6/Au素子は、Alに+電位を印加する場合を順方向バイアスとするダイオード特性を示した。Al/HT-PAT6/Auのダイオード特性はAu/HT-PAT6/Au素子のオーミックなI-V特性の結果との比較検討より、Al/HT-PAT6界面でショットキー接合が形成されていると推察される。このダイオードに一定光量分光光を照射した場合、Al側より照射した場合とAu側から光照射した場合とは全く異なったアクションスペクトルを示した。アクションスペクトルのHT-PAT6層の膜厚厚み依存性もまた、膜厚変化により説明される結果が得られた[14]。

Al/HT-PAT6/Au素子では、HT-PAT6はp-型半導体としての特性を有し、半導体-金属界面の形成するショットキー接合がダイオード特性を発現させているとして説明される。ここでは、この素子に対して電子輸送層を挿入して形成されるp-n接合素子を作成し、その光電変換能を調査した。電子輸送層を安定に呈する導電性高分子は幾つか報告されているものの、優れたp-n接合を呈する素子についての報告は未だ報告されていない。ここでは、比較的安定にn型的特性を示す低分子有機合成物を真空蒸着法によってHT-PAT6上部に成膜し、p-n接合を形成した後、電子の注入放出が容易なアルミニウム電極を上部電極として成膜し、Al/n-type layer/HT-PAT6/Au型の素子について、アクションスペクトルを測定し、n-型層、HT-PAT6層の各吸収スペクトルとアクションスペクトルの比較検討を行ったところ、n-型層、HT-PAT6層両層とも光電変換活性であることが明らかとなった。すなわち、HT-PATは、単純なショットキー接合のみならず、p-n接合型素子でもまた光電変換能を呈し、光キャリアを生成する層として利用されることが明らかとなった[16]。

湿式型太陽電池のプロセスを用い、増感色素の置換体として導電性高分子を酸化ナノチタニア表面に吸着固定化を行い、これをカソードとする湿式型太陽電池を試作した。本素子の有するアクションスペクトルの観測で、湿式素子中における導電性高分子の光電変換性能を評価するとともに、基本的な太陽電池評価法であるI-V特性も評価し、導電性高分子の湿式太陽電池への適用性について評価検討を行った。その結果、側鎖長の短いポリアルキルチオフェンで高い出力電流が得られた。これは、側鎖長の減少により光学密度が上昇したと移動度の上昇により、出力電流が増加したものとして説明付けられる[17]。ま

た太陽電池としての性能を指標する短絡電流値及びフィルファクター値の低下は見られたものの、導電性高分子は色素増感型太陽電池の増感色素として作用するのみならず、ホールキャリアー輸送層としても働くことが明らかとなった。その結果、酸化チタニア表層への増感体吸着とホール輸送層の形成をほぼ同一プロセスで行うことが可能となった。また、導電性高分子は水等には不溶のため、表面被覆した増感高分子は容易には剥離しないことから、耐候性の飛躍的な向上が得られた。

③-3 考察

a) ポリアルキルチオフェンの光電変換能

各種HT-PAT n フィルムの吸収スペクトルを図3-15に示す。 n が12以下では吸収係数が異なるだけで、そのスペクトルの形状は殆ど n に依存しない。つまり、アルキル側鎖の長さが変わっても電子構造は変わらないことを意味する。このことは、HT-PAT n が結晶性を有し移動度が側鎖の長さに強く依存することから、主鎖間の相互作用あるいは相対位置が側鎖に影響されない為である。図3-16にAu/HT-PAT6/Al素子の光電流スペクトルのAu面およびAl面に光照射依存性、および、HT-PAT6の吸収スペクトルを示す。図3-17および図3-18にはそれぞれAu面とAl面に光照射したときのPAT6フィルムの膜厚依存性を示す。Au面からの光照射ではフィルムの厚さが薄くなると光電変換効率(QE)が増加するが、Al面からの光照射ではフィルムの厚さにはQEは殆ど影響を受けないことがわかる。以上の結果から、光キャリアーは図3-19に示すように、Al/HT-PAT n の界面で生成されていることがわかる。この界面には空乏層(depletion layer)がありその厚さは、接合容量や新しく開発した評価方法によって数十から100nm程度であることが判った。その空乏層ではAlから移動した電子が空間電荷を形成しその内部電場によって励起子が、キャリアーに解離していると考えられる。このモデルでは、空間電荷の分布は最も単純な階段接合を模倣的に現している。図3-20はAl/HT-PAT6/Auセルの光電流のアルキル鎖長さ依存性を示しており、アルキル鎖長さが短いほど光電流が大きいことがわかる。また、図3-21はAl/HT-PAT4/Auセルの光電流の立体規則性依存性である。当然のことながら、立体規則性が高いポリアルキルチオフェンが高い光電変換機能を呈している。これは立体規則性が高いほどキャリアー移動度が圧倒的に大きいことで説明される[18]。図3-22にAl/HT-PAT6/Auセルの光電流の内部変換効率と移動度のアルキル鎖長さ依存性を示す。図からわかるように、側鎖長さが短いほど内部量子効率(IPCE)は大きい、移動度が大きいほど大きくないことが分かる。即ち、光キャリアーの生成効率は移動度ほど側鎖長さに依存しないことを意味している。

b) ポリアルキルチオフェンを用いたp-n接合界面での光電変換能 [16]

n 型半導体としては、そのキャリアー輸送特性を有することで知られている

3, 4, 9, 10-perylenetetracarboxy-bis-benzimidazole (PTCBI)を使用した(図3-1(g))。光電

子スペクトル及び光吸収スペクトルより、PTCBIのイオン化エネルギーは -5.2eV 、バンドギャップは 2.2eV と見積もられた。また、励起子ブロック効果のあることで知られている Bathocuproine, 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP) の導入も試みた。Au/HT-PAT6/PTCBI/Al 素子と Au/HT-PAT6/PTCBI/Ag 素子において、Au 電極側から光照射した場合の素子の内部変換効率 (IPCE) を図3-23に示す。内部変換効率 IPCE は、 620nm で最大値 1.2% を取り、電極種類によらずそのスペクトル形状はほぼ同一であり、HT-PAT6、PTCBI 両者が光キャリアー生成に対して活性であることが分かる。以上の結果から、生成に寄与する領域は、PAT若しくはPTCBI単面ではなく、ホール、電子両キャリアー生成に各層とも寄与しており、キャリアー分離がHT-PAT6/PTCBIの形成する空乏層領域で対等に生成していることが示された。更にBCP層が導入された素子 (Au/HT-PAT6/PTCBI/BCP/Al) を作成し、その光電変換能を比較した (図3-24)。その結果、BCP層の導入は変換能率を向上させる事が示された。すなわち、BCPは大きなイオン化エネルギーとバンドギャップを有することから、PTCBI 層で発生した励起子が拡散によって流出する励起子をBCPは消滅させることなく閉じ込める。その結果、励起子濃度は低下しないため、光電変換効率の向上が得られたと説明づけられる。

c) ポリアルキルチオフェンの湿式太陽電池増感体への応用

ここでは、湿式太陽電池の増感色素、及びホール輸送層として振る舞う電解質層の導電性高分子への置換化について評価検討を行った [17]。湿式太陽電池の基本構造を図 3-25 に示す。ナノポーラス構造を有する酸化チタン基板を作成し、これに HT-PAT を染色させたが、N3 ほどの着色は得られなかった。これは、N3 で形成される酸化チタンのポーラス層域への浸透染色が高分子体では十分に発生しないためと推察される。一方、染色後の基板を純水中へ浸漬させ、酸化チタン層表面への固定化能について評価した。その結果、N3 染色では容易に純水中へ染色した N3 が溶出し、酸化チタンは脱色現象を示したものの、ポリアルキルチオフェンで染色された酸化チタンは純水浸漬に対しても全く脱色現象を呈しなかった。以上の結果、酸化チタン染色剤としてポリアルキルチオフェンが優れた耐候性を有することが示された。以上の結果は、ポリアルキルチオフェンを増感色素とする光電変換素子自身もまた、優れた耐候性を有することが推察される。光電変換に寄与する増感層の吸収スペクトルは、素子と光との相互作用性を示す重要な情報を与える。ここに用いた各 HT-PAT の吸収スペクトルと、幾つかの膜厚から見積もられた光吸収係数のスペクトルを図 3-15 に示す。側鎖長の上昇に伴い、吸収係数の低下が認められる。これは、側鎖アルカン長の上昇に伴い、単位体積に占めるアルカン体積の上昇から、吸光度が低下したためとして説明される。興味あることに、太陽光の近次スペクトルである AM1.5 (図 3-26) は、約 300nm 付近よりスペクトル強度が急峻に立ち上がり、 500nm 付近でピークを迎える。それから減少傾向に転じ、 $1200\text{-}1500\text{nm}$ 付近まで徐々に強度は減少する。一方 PAT の吸収スペクトル

は、320nm から立ち上がり 520nm 付近でピークを示し、680nm で吸収端を迎える。即ち、PAT は長波長領域での損失はあるものの、基本的に最も太陽光エネルギーの高い領域とほぼ一致する吸収スペクトルを有していることがわかる。一方焼結酸化チタンの吸収スペクトルは 320nm 付近を吸収ピークとし、420nm 付近で吸収端を迎える吸収スペクトルを示した。即ち、焼結酸化チタンと PAT では、その光吸収ピークは相補的であり、酸化チタン側から注入された光のうち、PAT で吸収されるべき光は殆ど酸化チタンでは吸収されないことがわかる。つまり TiO₂/PAT を光吸収層とする構造は、太陽光に対し効率良い吸収構造を有していると見なされる。図 3-27 に異なる側鎖長を有する HT-PAT のアクションスペクトルを示す。側鎖長の減少により光電変換能は大きくなった。HT-PAT の吸収スペクトルは 650nm 付近より立ち上がり、520nm 付近に吸収ピークが存在する。一方、アクションスペクトルの結果もまた、430~640nm の領域で大きな側鎖長の違いによるアクションスペクトルの違いが読み取られる。この波長域は HT-PAT 薄膜の吸収スペクトルのピーク位置とほぼ一致する。以上の結果から、430~640nm 領域での光エネルギー領域でのアクションスペクトルは HT-PAT での光電変換形成の結果として説明付けられる。一方、430nm 以下の波長領域では、極めて大きなアクションスペクトルのピークが観測された。酸化チタン単体を陰極とするセルでのアクションスペクトルとの比較から、以上の現象は陰極電極を形成する酸化チタン域で、大きな光電変換が生じていると説明付けられる。これは、HT-PAT がこの光領域では小さな吸収係数しか有していないため、酸化チタン領域で大きな吸収が生じた為と推察される。

試作された太陽電池を 150W タングステンランプを光源として、その光電変換能について調査検討を行った(図 3-28)。光未照射状態に対して、光照射下で I-V カーブは下にシフトした構造を呈した。これは、光電変換上重要な出力性能を示す FF(フィルファクター)が比較的高いことを示している。即ち、0 V からある程度出力電位まで、ほぼ同じ出力電流を発生させる能力があることを意味する。いずれの側鎖長の HT-PAT を増感材とした場合についても、比較的大きな FF 値が得られた。一方、光電変換能力を示す短絡電流 (I_{sc}) はもっとも短い側鎖長を有する HT-PAT4 で約 $40 \mu A/cm^2$ となった。光源が 1 SUN の擬似太陽光と比べて単純比較できないが、結果的には十分な値とはいえない結果となった。酸化チタン単体での光照射下における I-V カーブには出力電流は殆ど認められない。即ち、上述した酸化チタン/HT-PAT で得られた光電流は、殆ど HT-PAT 領域で生成された光電流であると説明される。アクションスペクトルから、酸化チタンに帰属される高エネルギー域での大きな光電流と比較し、430~640nm 域の HT-PAT に帰属されるアクションスペクトル強度はかなり低い。しかし、I-V カーブで観測された結果から、HT-PAT はこの僅かなアクションで光電流を形成していると見なされる。430nm 以下の波長域での大きなアクションスペクトルピークの由来が酸化チタンに帰属されることから、このアクションスペクトルピークの減少と共に、可視光域での増感材によるアクションスペクトル強度の増強が大きな課題

である。導電性高分子の導入で達成されることで、本来の導電性高分子増感型太陽電池の性能評価が可能と考えられる。

HT-PATは、ヨウ素ドープにより高いホール輸送性能を示すことが知られている[19]。ここでは、HT-PATの高い電気伝導性を利用し、色素増感太陽電池のホール輸送層への置換性能について調査検討を行った。図3-29に、ホール輸送層としてHT-PATを使用した場合と、比較のためにポリマーゲル電解質(PGE)を使用した場合[20]について、同一デバイスについて評価検討を行った結果を示す。PGEをホール輸送層として使用した場合、比較的大きなFF値が得られている一方で、HT-PATをホール輸送層とした場合、FF値の低下が観測された。興味あることに、PGE無しでもFF値の低下は認められるものの短絡電流、開放端電圧等でほぼ同様の値を得ることが示された。即ち、HT-PATは光増感層のみならず、ホール輸送層としての利用も可能であることが示された。但し、単純なホール輸送層としての利用は、同時にFF値の低下をもたらした。これはホールの逆流により説明される。その原因として、金属電極とホール輸送層界面でのインピーダンスの違いが考えられる。こうした界面でのキャリア輸送性の向上が光電変換性能向上のためのキーファクターであることが示唆された。

④ まとめ

④-1 成果の達成度

有機溶媒に可溶性導電性高分子で、同一の構成ユニットであるが、その分子構造制御を行うことで、1桁以上の移動度の向上を得ることができた。この高い移動度は電界効果移動度ばかりではなく、光キャリアの移動度としても認められた。以上の点で、フェーズIでの目標である高い移動度を有する材料の開発に関してはある程度の達成度は得られたものとして評価できる。一方、フェーズIIで考えていたキャリア生成度に関しては、思ったほどの効率向上は達成できなかった。

④-2 今後の課題

有機材料は無機半導体に代替するものではなく有機材料の特徴を活かして棲み分けるべきとよく言われるが、デバイスとして実用化するには、効率、応答速度などは一定のレベルを越えなければならない。移動度はこれらのパフォーマンスを決める重要な要因なので、更に改善されなければ本当の意味での有機材料のデバイス実用化は難しい。そのための具体的な課題として、移動度を更に、2桁以上向上し、 $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の材料を得る。これは何もミクロン単位の大きさでなくてもナノレベルの材料でもよい。また、全てのデバイスが界面の電子状態に依存する機能を用いるものであるので、界面材料の組み合わせや制御、また機能の発現メカニズムの解明とその機能を最適化できる仕組みを明らかにすることが必須である。

本研究では、導電性高分子の移動度の評価と立体規則性の関係を明らかにしたことがフェーズⅠに対応する。色素増感型の太陽電池や電子輸送層を設けたものとAl/PATnの乾式の光電変換素子の研究はフェーズⅡに相当するが、その進捗状況からフェーズⅡの段階には至らず、結局、実質的にはフェーズⅠの段階でプロジェクトは一部閉じることとなった。有機材料により光電変換デバイスは、例えば太陽電池を例にとると、色素増感型では殆ど実用化研究の段階であるが、一部封止技術が応用の段階にあるものがあり結局、商品化に至るには暫く時間がかかることになる。また、ドライセルにおいてはフラーレンやナノチューブとのハイブリッド化により変換効率が5%の報告もあるが、これではまだアモルファス太陽電池に及ばないため商品化に至らない。使う側から見れば、材料が何であれ従来技術との競合に勝たなければ意味を成さない。このような観点からすると、有機材料はまだフェーズⅠの段階を暫く継続しなければならないと残念ながら言わざるを得ない。だからといって世界の情勢や将来の可能性から、この研究を放棄することはもっと危険であることは言うまでもない。

今後の光電子デバイスの考え方として、有機材料は従来の無機半導体に求められてきた電子デバイスの機能をそのまま再現するのではなく、むしろ分子素子としての機能を発揮する新規な原理にもとづくデバイスを考案すべきである。さらに、分子素子としての機能は一つの分子の大きさ即ちナノレベルの加工や評価技術によって確認することができ、全く新しい分野であるので、時間と労力を惜しまずまた、遠い将来の先端技術として、成果の確率は低いながらも投資しなければならない。しかし、今回のプロジェクトで得られた結果やここ最近の世界の動向を見ていると、ELや太陽電池、薄膜トランジスタなど有機材料による電子デバイスは着実に実用化に向かっている。

参考文献：

- [1] E. Lebedev, Th. Dittrich, V. Petrova-Koch, S. Karg and W. Brütting, "Charge carrier mobility in poly(p-phenylenevinylene) studied by time-of-flight technique," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 18, pp. 2686-2688, 1997.
- [2] H. Bassler, "Charge transport in disordered organic photoconductors," *Phys. Status. Solidi. B*, vol. 175, pp. 15-56, 1993.
- [3] S. S. Pandey, W. Takashima, S. Nagamatsu and K. Kaneto, "Effect of synthetic impurities on photocarrier transport in poly(3-hexylthiophene)," *IEICE Trans. on Electron*, vol. E83-C, No. 7, pp. 1088-1093, 2000.
- [4] W. Takashima, S. S. Pandey, T. Endo, M. Rikukawa and K. Kaneto, "Effects of regioregularity on carrier transport in poly(alkylthiophene) films with various alkyl chain lengths," *Current Applied Physics*, vol. 1, no. 1, pp. 90-97, 2001.
- [5] K. Kaneto, K. Hatae, S. Nagamatsu, W. Takashima, S. S. Pandey, T. Endo and M. Rikukawa, "Photocarrier mobility in regioregular poly(3-hexylthiophene) studied by the time of flight method," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 10B, pp. L1188-1190, 1999.
- [6] S. S. Pandey, W. Takashima, S. Nagamatsu, T. Endo, M. Rikukawa and K. Kaneto, "Regioregularity vs regiorandomness: effect on photocarrier transport in poly(3-hexylethiophene)," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 2A, pp. L94-L97, 2000.
- [7] H. Scher and Montroll, "Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids," *Phys. Rev. B* vol. 12, no. 6, pp. 2455-2477, 1975.
- [8] S. S. Pandey, S. Nagamatsu, W. Takashima and K. Kaneto, "Mechanism of photocarrier generation and transport in poly(3-alkylthiophene) films," vol. 39, no. 11, pp. 6309-6315, 2000.
- [9] K. Kaneto, S. Shyam and W. Takashima, "Photocarrier transport in nonuniform field based on Schottky cell for the time of flight measurement in poly(3-alkylthiophene) films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 8, pp. 4933-4937, 2001.
- [10] K. Kaneto, W. Y. Lim, W. Takashima, T. Endo and M. Rikukawa, "Alkyl chain length dependence of field effect mobilities in regioregular poly(3-alkylthiophene) films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 8B, pp. L872-874, 2000.

- [11] W. Y. Lim, S. Nagamatsu, W. Takashima, T. Endo, M. Rikukawa and K. Kaneto, "Dependencies of field effect mobility on regioregularity and side chain length in poly(alkylthiophene) films," IEICE Trans. on Electron, vol. E83-C, No. 7, pp. 1071-1075, 2000.
- [12] S. S. Pandey, W. Takashima and K. Kaneto, "Role of processing solvents in photocarrier transport of polyanilines," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 39, no. 7A, pp. 4045-4050, 2000.
- [13] S. S. Pandey, W. Takashima and K. Kaneto, "Photocarrier Mobility in Poly(2-methoxyaniline)" J. Appl. Polym. Science, vol. 79, no. 3, pp1506-1512, 2001.
- [14] K. Kaneto, K. Takayama, W. Takashima, T. Endo and M. Rikukawa "Photovoltaic effect in Schottky Junction of Poly(3-alkylthiophene)/Al with various Alkyl Chain Length and Regioregulariteis" Jpn. J. Appl. Phys. 41, pp675-679, 2002.
- [15] O' Regan, M. Gratzel, Nature 353 (1991) 737.
- [16] S. S. Pandey, K. Rikitake, W. Takashima, K. Kaneto, "Photovoltaic properties in poly(3-alkylthiophene) based heterojunction cells", Curr. Appl. Phys., in press.
- [17] M. Kaneko, K. Takayama, S. S. Pandey, W. Takashima, T. Endo, M. Rikukawa, K. Kaneto, Synt. Met., "Photovoltaic cell using high mobility poly(alkylthiophene)s and TiO₂" 121 (2001) 1537.
- [18] S. S. Pandey, W Takashima, K Rikiake, T Endo, M Rikukawa and Keiichi Kaneto, "Photocarrier Transport in Regioregular Poly(3-octadecylthiophene)" Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 40, Part 1, No. 9A, pp5350-5356, 2001.
- [19] R. D. McCullough, S. Tristram-Nagle, S. P. Williams, D. R. Lowe, M. Jayaraman, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 1198.
- [20] F. Cao, G. Oskam, P. C. Sarson, J. Phys. Chem. 99 (1995) 17071.

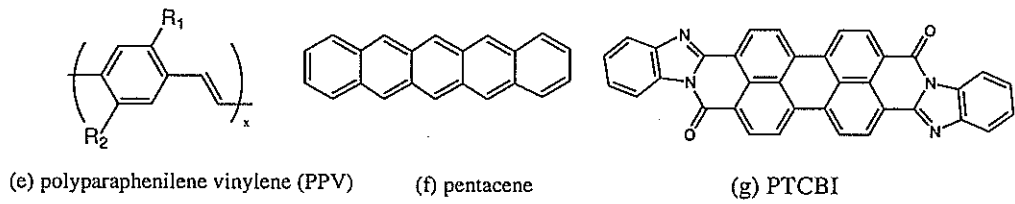
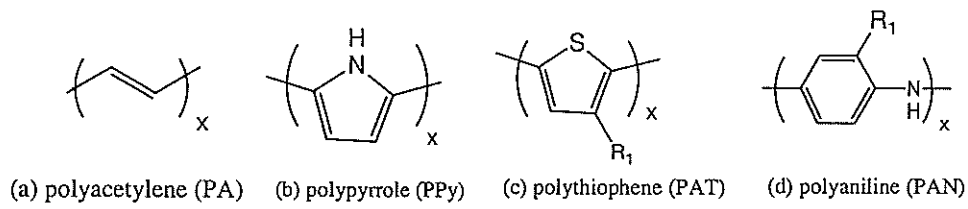


図3-1 光電子機能性各種導電性高分子と低分子化合物

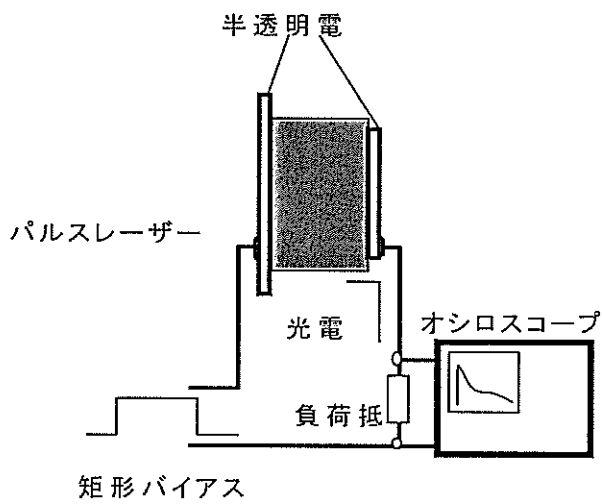


図3-2 TOFの測定装置模式図

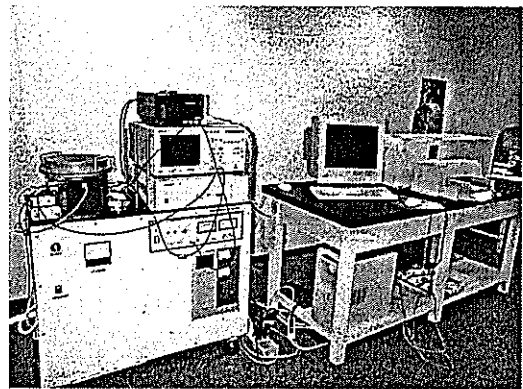


図3-3 TOF測定装置一式全体写真

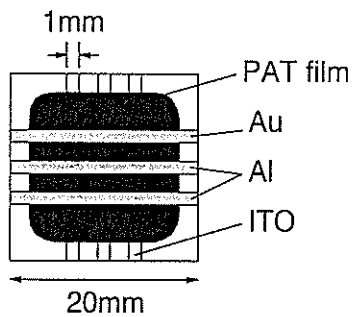


図3-4 TOF測定用のサンドイッチ型セル

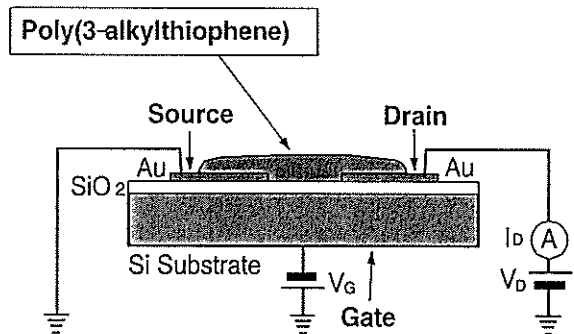


図3-5 電界効果トランジスタ (FET)

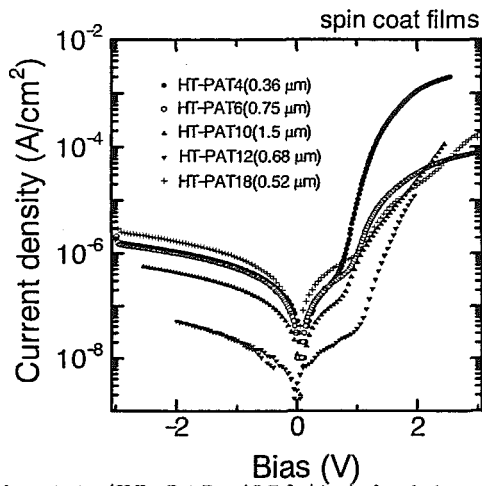


図3-6 Al/HT-PATn/ITO(Au)セルにおける典型的な電流-電圧特性

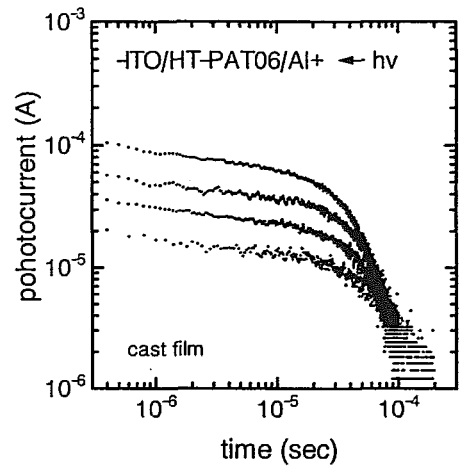


図3-7 PAT6のキャストフィルムにおけるTOF信号のlog i-log tプロット

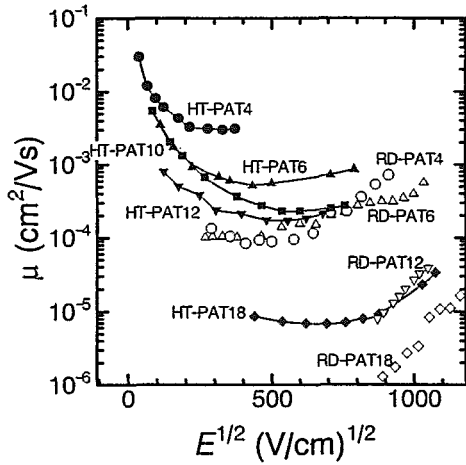


図3-8 各種ポリアルキルチオフェン、PATnのキャリア移動度の電界依存性

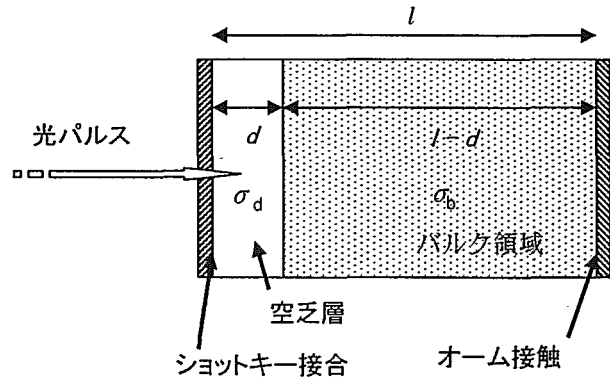


図3-9 キャリア移動度が負の電界依存性を説明する不均一電界モデル

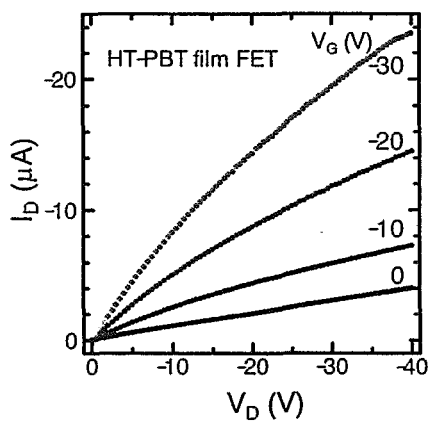


図3-10 HT-PAT6、12のTOFおよびFEドレイン電流-ドレイン電圧曲線

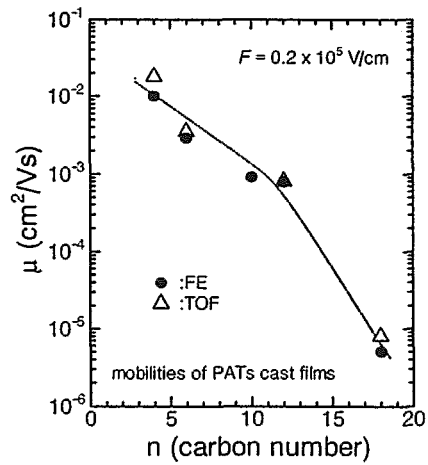


図3-11 HT-PATのTOF及びFE移動度の側鎖長依存性

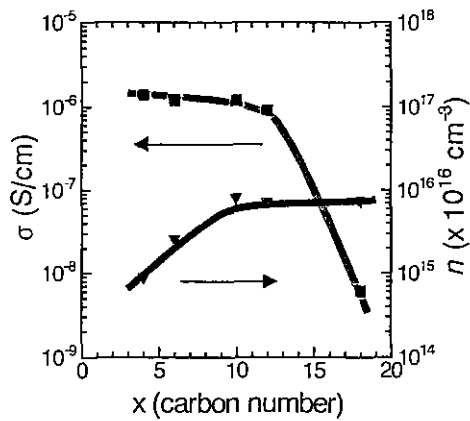


図3-12 HT-PATnの伝導度(σ)とキャリア濃度(n)のアルキル鎖(n)依存性

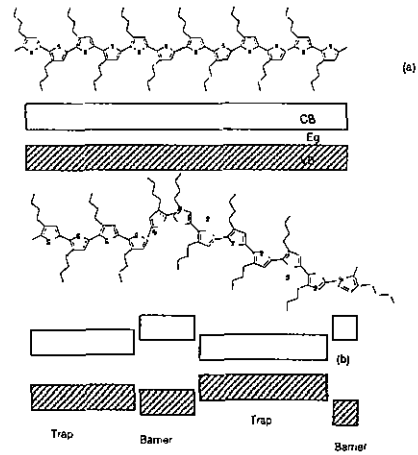


図3-13 ポリアルキルチオフェンの直鎖構造とバンド構造の関係

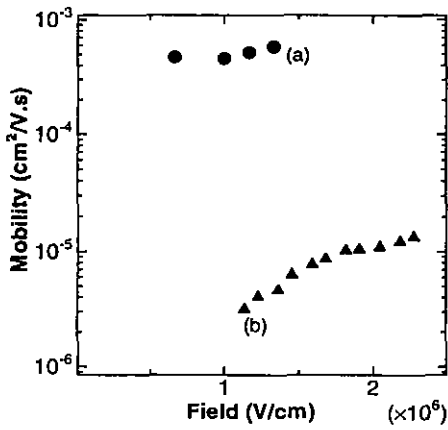


図3-14 ポリメトキシアニリンの移動度の電界強度依存性

(a) キャストフィルム、(b) スピンコートフィルム

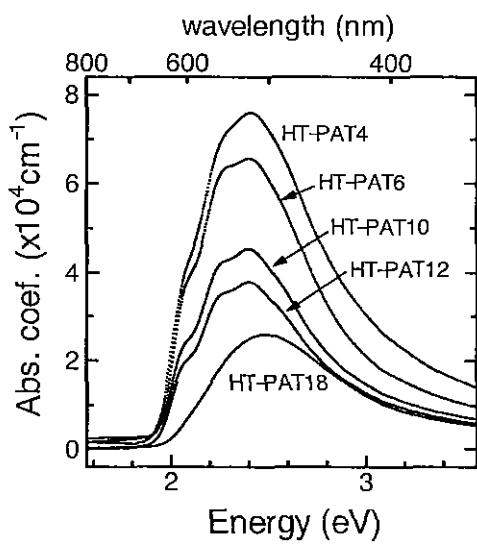


図3-15 HT-PATnスピンコートフィルムの吸収スペクトル

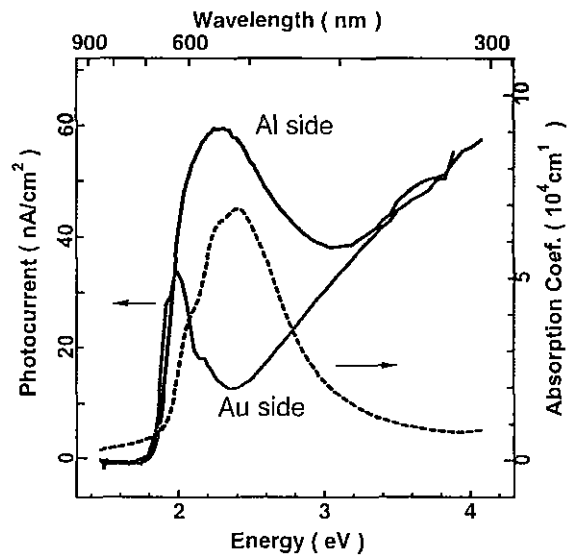


図3-16 Al/HT-PAT6/ITO(Au)セルの光電流の光照射面依存性。点線は吸収スペクトル

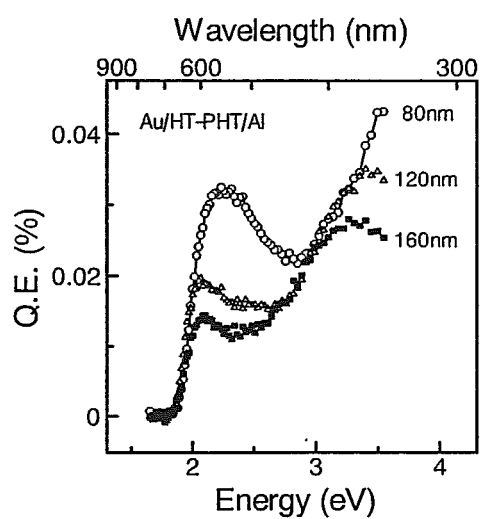


図3-17 Au/HT-PAT6のAu面に光照射した量子効率のPATフィルム厚さ依存性

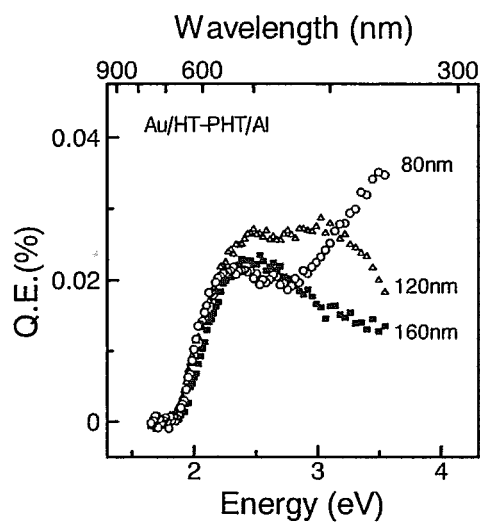


図3-18 Au/HT-PAT6のAl面に光照射した量子効率のPATフィルム厚さ依存性

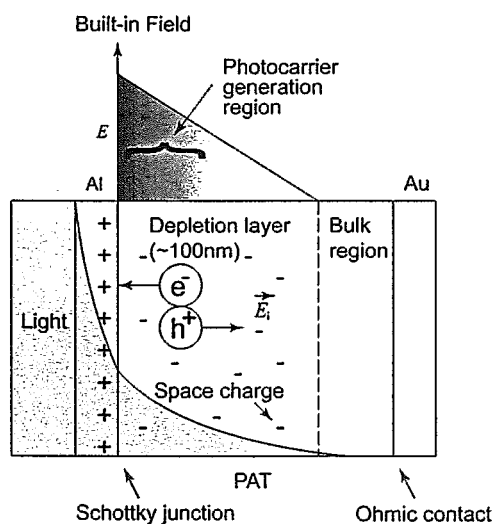


図3-19 Al/HT-PAT6/Auセルの光キャリアー生成機構

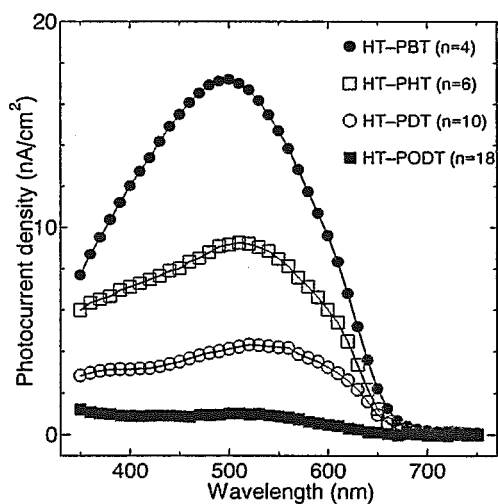


図3-20 Al/HT-PAT6/Auセルの光電流のアルキル側鎖長依存性

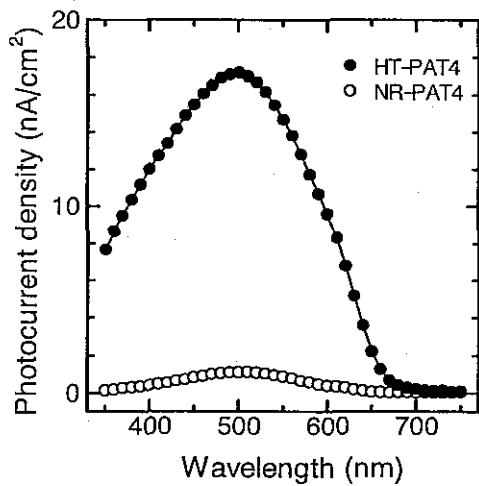


図3-21 Al/PAT4/Auセルの光電流の立体規則性依存性のグラフ

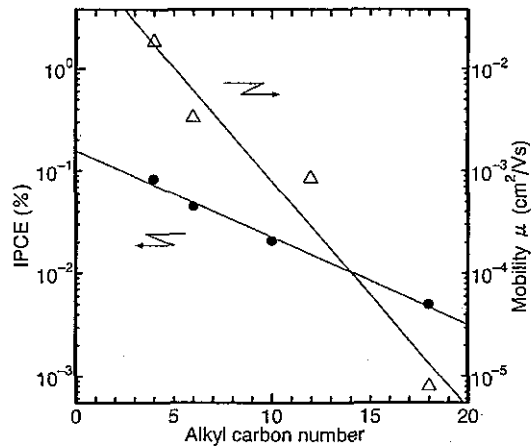


図3-22 Al/HT-PAT6/Auセルの光電流の内部変換効率と移動度のアルキル鎖長依存性のグラフ

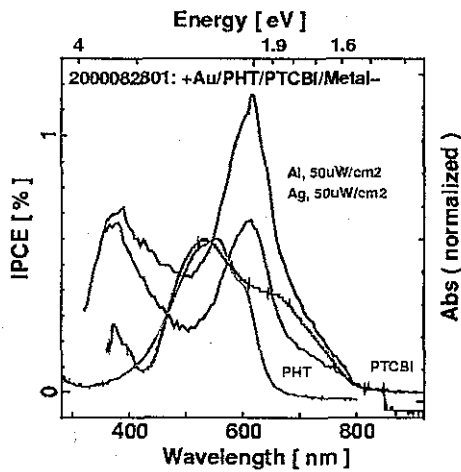


図3-23 Au/HT-PAT6/PTCBI/Al, Ag素子の内部変換効率のグラフ

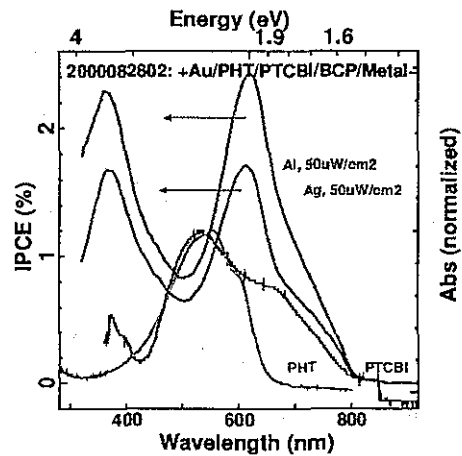


図3-24 Au/HT-PAT6/PTCBI/BCP/Al素子の内部変換効率のグラフ

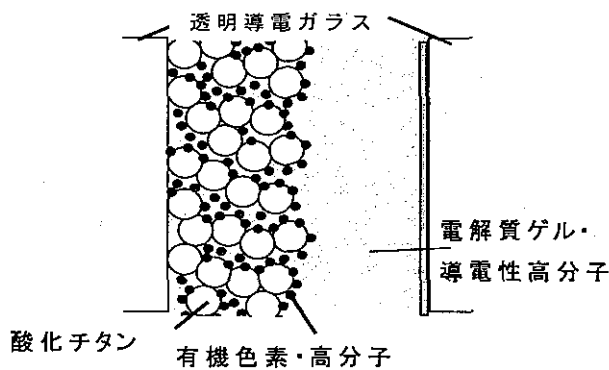


図3-25 色素を増感体とする湿式太陽電池の模式図

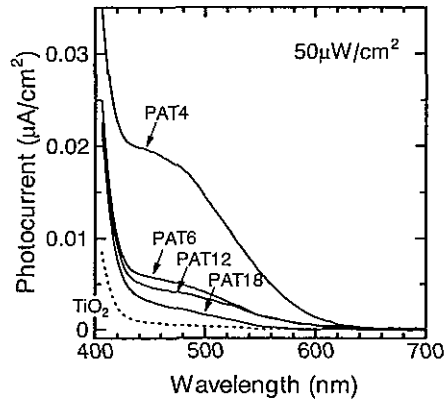
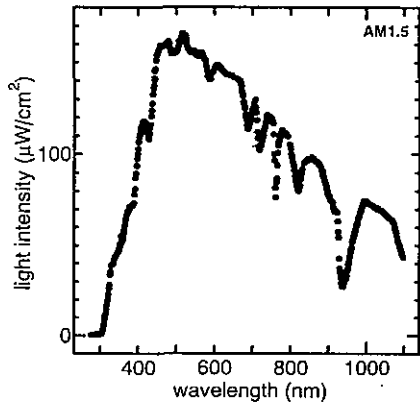


図3-26 HT-PATの吸収係数の波長依存性 図3-27 HT-PATを増感材とする太陽電池のアクションスペクトル

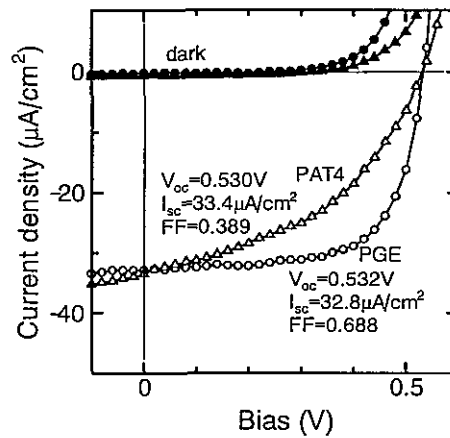
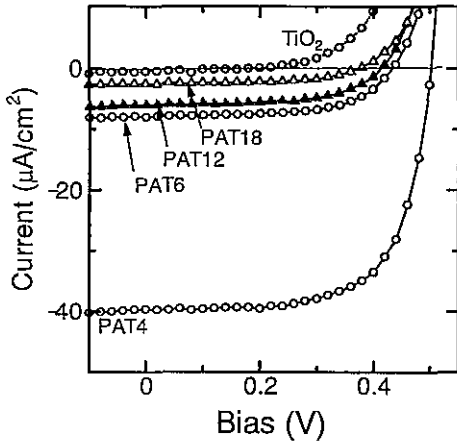


図3-28 HT-PAT増感太陽電池の光照射下におけるI-V特性

図3-29 ホール輸送層としてHT-PAT4とPGEを用いた場合のHT-PAT増感太陽電池のI-V特性の相違