

導電性高分子の電気化学特性と応用化研究

電子技術課 寺澤孝志 牧村めぐみ 横山義之 角崎雅博

1. 緒言

太陽電池は一般に、Si系、化合物半導体系、色素増感-金属酸化物半導体系に大別される。近年、分子機能材料を用いた新たな原理に基づく光電変換素子の研究開発が盛んになっている¹⁾²⁾。これは、光合成の初期過程(一種の太陽電池)における電荷の発生と分離を、分子機能材料の接続により実現しようとするものであり、色素-有機半導体系として分類される。本研究では、導電性高分子などの分子機能材料を用いて光電変換素子を作製し、特性を比較検討した。

光センサとして、ポリアニリン/ヘマトポルフィリン/キノンの検討を行ってきたが、ポリアニリンとヘマトポルフィリンの配合量の適正化や、キノンを最も電子受容性の大きなC₆₀に変更したことにより、開放電圧 Voc 650(←キノン 50)mV、短絡電流 Isc 1.4(←キノン 0.05) μA/cm²を達成した。

2. 実験方法

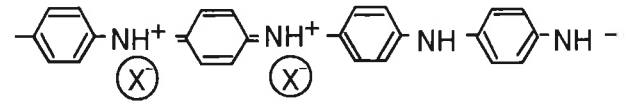
1) 分子機能材料

使用した分子機能材料の構造を図1に示す。光子を吸収しキャリアを発生する機能材料は、ヘマトポルフィリン(HP)を用いた。HPの特徴は、ポルフィリン環のπ電子の吸収が紫外可視領域にあることと、光合成において集光と電子の流れを作るクロロフィルと構造が類似していることである。ホール輸送には導電性高分子のポリアニリン(PAn)を用いた。PAnは、硫酸処理によりドーピングされ、p型半導体となる。PAnの特徴は、安定で経時変化による劣化が少なく、ドーピング条件により導電率を制御できることである。電子の吸引と輸送には、バックミンスターフラーレン(C₆₀)を用いた。特徴は、電子吸引力が非常に強いことである。

2) 光電変換素子

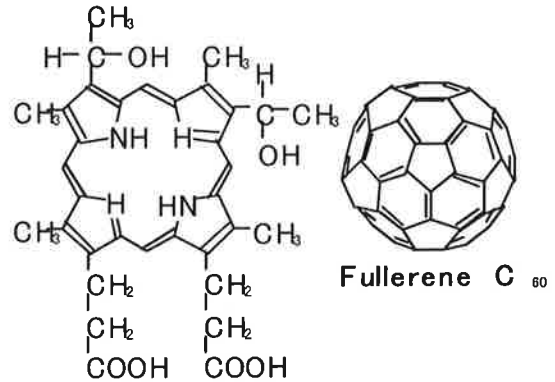
使用した分子機能材料のバンド構造を示す。バンド構造は、紫外可視吸収スペクトルのエネルギーとサイクリックボルタンメトリーの酸化還元電位より求めた。

光電変換素子の作製は、ITO基板(シート抵抗 100 Ω・cm)上に、溶媒(N-メチル-2-ピロリドン)で所定の濃度に調整した機能材料[HP、PAn、ポリイミド(PImd)]を塗布後、



Polyaniline (doping condition)

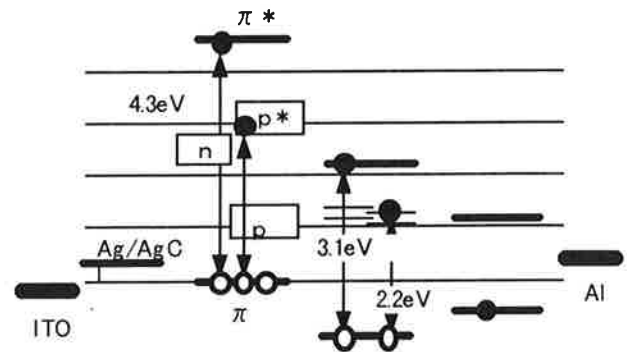
polyaniline weight-average MW ≅ 1.0 × 10⁵
weight of dopant ≅ 2.0 × 10⁴



Fullerene C₆₀

Hematoporphyrin
C₃₂H₃₈N₄O₆ MW:598.7

図1 分子機能材料の構造



ポリアニリン ポルフィリン C₆₀

図2 光電変換素子のバンド構造

乾燥させることにより機能性膜を作製した。ポリイミドは、基板との密着性を上げるために添加した。次に、機能性膜中での電荷の移動をスムーズにするために、ドーピングによりPAnの導電率を上げた。さらに、C₆₀とアルミニウムをそれぞれ50nm厚で、真空蒸着した。試作した光電変換素子は表1のとおりである。

表1 光電変換素子の構造と機能膜の重量比

| 試料 | 電極 | PAn:HP:PImd (重量比) | ドーピング | C60 (nm) |
|----|---------|----------------------|-------|-------------|
| ① | ITO, Al | 10: 0: 0 | あり | 50 |
| ② | ITO, Al | 10: 2: 2 | あり | 50 |
| ③ | ITO, Al | 10: 5: 2 | あり | 50 |
| ④ | ITO, Al | 10: 10: 2 | あり | 50 |
| ⑤ | ITO, Al | 10: 5: 5 | あり | 50 |
| ⑥ | ITO, Al | 10: 5: 0 | あり | 50 |
| ⑦ | ITO, Al | 10: 10: 0 | あり | 50 |

3)測定方法

I-V特性(白色光)は、照射強度:100 μW/cm²(1.5AM)、照射面積:1cm²で行った。

3. 実験結果

機能性膜の基板への密着性の向上のためにポリイミドを添加した。ポリアニリンに対し20%で良好な密着性が得られた。これ以上の添加では機能性膜が硬化し過ぎ、他の分子の働きを阻害する。

図3にHPのPAnに対する重量比と開放電圧、短絡電流の関係を示す。開放電圧、短絡電流ともにHPの重量比が0.5まで増加するが、それ以降は減少傾向にある。ピーク時の開放電圧は650mV、短絡電流1.4 μA/cm²と良好である。重量比が2以上では膜を形成できない。

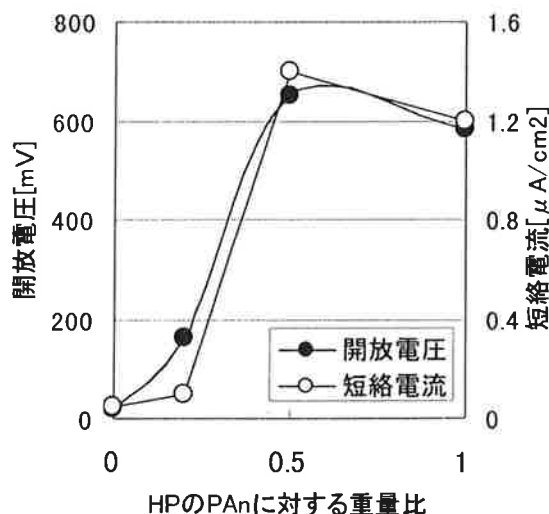


図3 HPのPAnに対する重量比と開放電圧、短絡電流の関係

キーワード: ポリアニリン、ポルフィリン、C₆₀

Study of photocell using molecular functional materials

Takashi TERASAWA, Megumi MAKIMURA, Yoshiyuki YOKOYAMA, Masahiro KADOSAKI

In this study, we carried out research and development of photoelectric transducer using molecular functional materials in which the design of the function is possible. We produced the photoelectric transducer experimentally, measured wavelength sensitivity behavior, I-V characteristics.

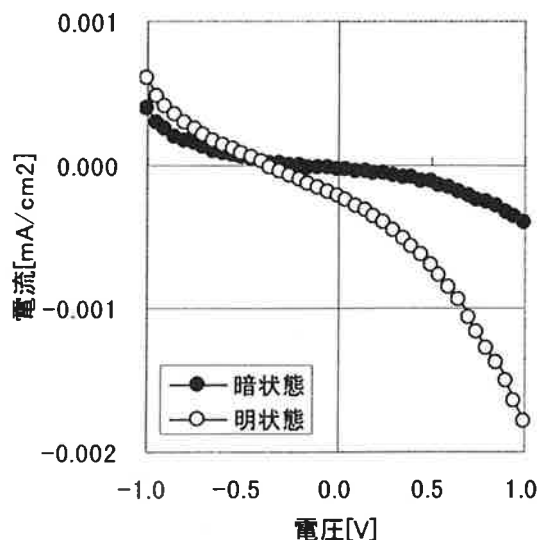


図4 ITO/PAn:HP:PImd(10:10:2)/C60/Alの暗状態、明状態での電流電圧特性

図4にITO/PAn:HP:PImd(10:10:2)/C60/Alの暗状態、明状態での電流電圧特性を示す。極性はAl電極を+側として測定した。照射面はITO側である。明状態では変化が見られ、電流値が大幅に増加した。

4. まとめ

- (1)機能性膜の基板への密着性向上のためのポリイミドの添加量は、ポリアニリンに対する重量比が0.2のとき、最適であった。
- (2)ヘマトポルフィリンのポリアニリンに対する重量比が、0.5のとき開放電圧、短絡電流ともに良好であった。
- (3)機能性膜(PAn:HP:PImd)の重量比とドーピング方法、C₆₀の蒸着方法、電極の最適化を図った。
- (4)光センサを試作した結果、ITO/PAn:HP:PImd(10:10:2)/C60/AlのI-V特性が良好であった。

参考文献

- 1)K.Yoshino et al.,IEEE Trans.Electron Devices,vol.44, pp.1315-1324,1997.
- 2)D.Gust et al.,J.Am.Chem.Soc.,vol.109,pp.846-856, 1987