

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 7 部門第 2 区分
 【発行日】平成 17 年 10 月 6 日 (2005.10.6)

【公開番号】特開 2003-347565 (P2003-347565A)
 【公開日】平成 15 年 12 月 5 日 (2003.12.5)
 【出願番号】特願 2002-155459 (P2002-155459)
 【国際特許分類第 7 版】
 H 0 1 L 31/04
 【F I】
 H 0 1 L 31/04 D

【手続補正書】
 【提出日】平成 17 年 5 月 20 日 (2005.5.20)
 【手続補正 1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】特許請求の範囲
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【特許請求の範囲】
 【請求項 1】

共役系重合体コンポジット層が、光透過性の第 1 の電極薄膜と第 2 の電極薄膜に挟まれた構造からなる光起電力素子であって、前記共役系重合体コンポジット層が、カーボンナノチューブを共役系重合体に対し 0.01% 以上 1% 以下の重量分率で含み、さらに共役系重合体コンポジットにおいて、励起光により生成する蛍光スペクトルの最大強度を P_1 、カーボンナノチューブを含まない場合の共役系重合体の蛍光スペクトルの最大強度を P_0 としたとき、前記共役系重合体コンポジット層は、共役系重合体コンポジット層の蛍光強度比率 (P_1 / P_0) が 0.5 となる共役系重合体に対するカーボンナノチューブの重量分率 (蛍光強度 1 / 2 減重量分率) 以上のカーボンナノチューブを含むことを特徴とする光起電力素子。

【請求項 2】
前記共役系重合体がポリチオフェン系重合体およびポリフェニレンビニレン系重合体よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の共役系重合体である請求項 1 記載の光起電力素子。

【手続補正 2】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0006
 【補正方法】変更
 【補正の内容】

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明は基本的には下記の構成からなる。

共役系重合体コンポジット層が、光透過性の第 1 の電極薄膜と第 2 の電極薄膜に挟まれた構造からなる光起電力素子であって、前記共役系重合体コンポジット層が、カーボンナノチューブを共役系重合体に対し 0.01% 以上 1% 以下の重量分率で含み、さらに共役系重合体コンポジットにおいて、励起光により生成する蛍光スペクトルの最大強度を P_1 、カーボンナノチューブを含まない場合の共役系重合体の蛍光スペクトルの最大強度を P_0 としたとき、前記共役系重合体コンポジット層は、共役系重合体コンポジット層の蛍光強度比率 (P_1 / P_0) が 0.5 となる共役系重合体に対するカーボンナノチューブの重量分率 (蛍光強度 1 / 2 減重量分率) 以上のカーボンナノチューブを含むことを特徴とする光起電力素子。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

1. カーボンナノチューブとその合成方法

カーボンナノチューブ(CNT)はアーク放電法、化学気相成長法(CVD法)、レーザー・アブレーション法等によって作製されるが、いずれの方法も本発明に使用される。カーボンナノチューブには1枚の炭素膜(グラフエン・シート)が円筒状に巻かれた単層カーボンナノチューブ(SCNT)と、2枚以上の複数のグラフエン・シートが同心円状に巻かれた多層カーボンナノチューブ(MWCNT)とがあるが、本発明にはSWCNT、MWCNTのいずれも使用されるし、両者の混合物であっても良い。なかでもSWCNTは直径が細いため(すなわちCNT1本当たりの体積が小さいため)、微分散が良好にできればCNTのコンポジット中の体積密度(コンポジット一定体積中に占めるCNTの体積)が同じであっても、MWCNTよりもCNTのコンポジット中の数密度(コンポジット一定体積中に含まれるCNTの個数)を増やすことができ、本発明には好ましい。SWCNTやMWCNTを上記の方法で作製する際には、同時にフラーレンやグラファイト、非晶性炭素が副生産物として生成され、またニッケル、鉄、コバルト、イットリウムなどの触媒金属も残存するので、これらの不純物を精製することが好ましい。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

一般にSWCNTは製造された状態では束状に凝集しているが、本発明のコンポジットではCNTがこの束状態から解かれて分散されることが移動度を向上させる上で好ましい。一般にSWCNTを共役系重合体に分散させる場合にはScience誌vol.282,p95(1998)にも見られるように、SWCNTに官能基を付加させる等の方法により化学修飾を施すことによって分散性を付与している。しかし、CNTに化学修飾を施すとCNTを構成する π 共役系が破壊されやすいので、CNT本来の特性が損なわれるという課題がある。一方、共役系重合体として共役系高分子を用いる本発明ではこのような化学修飾を特に施さなくて重合体中に分散が可能である。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

本発明の共役系重合体コンポジットにおいて使用されるカーボンナノチューブの量は、共役系重合体に対しカーボンナノチューブを重量分率で0.01%以上1%以下の範囲、より好ましくは0.01%以上0.1%以下で混合することが重要である。この範囲の添加によって移動度を大きく増大させることができる。すなわち、共役系重合体分子間または結晶子(結晶化した部分のドメイン)などドメインの間をキャリアが移動するに際し、共役系重合体間やドメイン間の構造の乱れによってキャリアがトラップされたり、散乱されるため、外部に観測される移動度は本来共役系重合体が有する移動度より大きく低下している、一方、カーボンナノチューブを適度を含む共役系重合体では、共役系重合体間やドメイン間を移動度の高いカーボンナノチューブが橋渡しするため、高移動度が得られると考えられる。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

特に、該共役系重合体コンポジットの励起光により生成する蛍光スペクトルにおける最大強度 P_1 と、カーボンナノチューブを含まない場合の該共役系重合体の蛍光スペクトルにおける最大強度 P_0 との蛍光強度比率 (P_1 / P_0) が 0.5 となる、該共役系重合体に対するカーボンナノチューブの重量分率 (蛍光強度 1/2 減重量分率) があり、かつ該蛍光強度 1/2 減重量分率以上の重量分率で、カーボンナノチューブを含むことが好ましい。言い換えれば、蛍光強度比率 (P_1 / P_0) が 0.5 以下となる重量分率でカーボンナノチューブが共役系重合体コンポジットに含まれることが好ましい。但し、上記の蛍光強度比率の測定に際して、比較すべき P_1 と P_0 を測定する試料の厚みは同じ一定厚みの条件で行う。なお、より好ましくは、蛍光強度比率 (P_1 / P_0) が 0.2 となる蛍光強度 4/5 減重量分率を有することである。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

電極材料としては、第 1 又は第 2 の電極薄膜のいずれか一方には、仕事関数の小さな導電性素材、もう一方には仕事関数の大きな導電性素材を使用することが好ましい。仕事関数の小さな導電性素材としてはアルカリ金属やアルカリ土類金属、具体的には、リチウム、マグネシウム、カルシウム等が使用される。又、錫やアルミニウム等も好ましく用いられる。更に又、上記の金属からなる合金や上記の金属の積層体からなる素材も電極薄膜として好適である。もう一方の仕事関数の大きな導電性素材としては、金、白金、クロム、ニッケル、インジウム・錫酸化物等が好ましく用いられる。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

一方、ガラス基板上に $3\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ ストライプ状の酸化インジウム層を 100 nm の厚みで、マスクを用いてスパッタリング法により形成した。次に、この基板上に前記の共役系重合体コンポジット溶液をスピナーを用いて塗布し $0.2\text{ }\mu\text{ m}$ 厚み (前記塗布した厚みは乾燥後の厚みである、以下の場合も同じ) の共役系重合体コンポジット層を形成した。その後、該共役系重合体コンポジット層上にアルミニウム層を 40 nm の厚さでスパッタリングにより形成した。この時には、あらかじめストライプ状に形成された酸化インジウム層と直交するように、マスクをして上記インジウムのストライプと同様の寸法・形状にアルミニウム層を形成した。これら上下の電極から電極を取り出し、光起電力素子を作製した。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

次に、このストライプ状の酸化インジウム層とアルミニウム層が交差する $3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 光起電力素子の部分に光を照射しながら上下の電極からヒューレット・パッカー社製ボルテージソース / ピコアンメーターを用いて電圧電流特性を評価した。光照射には顕微鏡用の白色光源を用い、この時の照射強度は $10\text{ mW} / \text{cm}^2$ であった。この時、光照射時の短絡電流は $4\text{ }\mu\text{ A} / \text{cm}^2$ の電流が認められた。また照射時の開放電圧は約 0.5 V であった。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0034】

つぎに、上記の 0.1 重量 % カーボンナノチューブを含む共役系重合体コンポジット膜の蛍光強度を評価するために、共役系重合体コンポジット溶液をガラスに滴下し、スピナーを用いて厚さ $1\text{ }\mu\text{ m}$ の薄膜を形成した。また、比較のためにカーボンナノチューブを含まないポリ - 3 - ヘキシルチオフェンのみの薄膜も同様の方法でガラス基板上に作製した。これらの薄膜に 450 nm の励起光を照射し、蛍光スペクトルを蛍光分光光度計で測定した結果を図 1 に示す。図 1 から 0.1 % 重量 % カーボンナノチューブで蛍光強度がカーボンナノチューブを含まない場合と比較して $1/2$ 以下になっていた。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0035】

比較例 1

ポリ - 3 - ヘキシル - 2 , 5 - チオフェンにカーボンナノチューブを分散しなかった以外は実施例 1 と全く同様の方法で光起電力素子を作製した。次に、実施例 1 と同様にストライプ状の酸化インジウム層とアルミニウム層が交差する $3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 光起電力素子の部分に光を照射しながら上下の電極からヒューレット・パッカー社製ボルテージソース / ピコアンメーターを用いて電圧電流特性を評価した。光照射には顕微鏡用の白色光源を用い、この時の照射強度は $10\text{ mW} / \text{cm}^2$ であった。この時、光照射時の短絡電流は $30\text{ nA} / \text{cm}^2$ であり、カーボンナノチューブを分散した実施例 1 と比較して約 $1/10$ 分の 1 以下であった。また照射時の開放電圧は約 0.3 V であった。

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0036】

実施例 2

実施例 1 のポリ - 3 - ヘキシル - 2 , 5 - チオフェンの代わりにポリ (2 - メトキシ - 5 - (3 ' , 7 ' - ジメチルオクチルオキシ) - p - フェニレンビニレン) (アルドリッチ製) を用いて共役系重合体コンポジット溶液を作製した。すなわち、まず、 100 mL のフラスコの中に CNT (単層カーボンナノチューブ : サイエンスラボラトリーズ製、純度 95%) を 1 mg 入れ、クロロホルム 50 mL 加え、超音波洗浄機を用いて 1 時間分散した。次に、共役系高分子としてポリ (2 - メトキシ - 5 - (3 ' , 7 ' - ジメチルオクチルオキシ) - p - フェニレンビニレン) を 1 g 加えてさらに超音波で 5 時間分散し、ポリフェニレンビニレン系重合体コンポジット溶液 (共役系重合体に対する CNT の比率 0.1 重量 %) とした。

【手続補正 13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0037】

上記の共役系重合体コンポジット溶液を用いて実施例1と全く同様に光起電力素子を作製して、同様の条件で光照射時の短絡電流と開放電圧を測定した。この時、短絡電流は $9 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ 、開放電圧は 0.4V であった。

【手続補正 14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0038】

比較例 2

ポリ(2-メトキシ-5-(3',7'-ジメチルオクチルオキシ)-p-フェニレンビニレン)にCNTを分散しない以外は実施例2と同様な方法で光起電力素子を作製し、短絡電流と開放電圧を測定した。この時、短絡電流は $0.1 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ 、開放電圧は 0.3V であった。

【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0039】

比較例 3

単層カーボンナノチューブのポリ-3-ヘキシル-2,5-チオフェンに対する濃度を2重量%とした以外は実施例1と全く同様の方法で光起電力素子を作製し、同様の測定方法で性能を評価した。この場合には、上下の電極が短絡したため、光照射時の開放電圧の発生はほとんど認められなかった。