

n-Hexadecyltrimethylammonium Bromide で形成した 有機半導体の導電特性

鈴木 陽子, 池田枝里香, 川口 優, 小澤あつみ, 今井 元
日本女子大学理学研究科 数理・物性構造科学専攻

(2008年 1月24日受理)

要 旨 p型・n型有機半導体を作り分けにつながる試料作成方法として、電気分解を用いた作成法について検討した。溶液を電気分解すると陽・陰極それぞれの電極に異なるイオンを収集することができる。有機物として水溶性の高い界面活性剤 *n*-Hexadecyltrimethylammonium Bromide; C₁₆TAB を用いた。この水溶液に不純物としてイオン性分子ヨウ化カリウムを添加する。C₁₆TABは水溶液中で特定濃度を越えると分子が集合体を形成し、不純物を取り込む性質がある。この性質をドーピングに利用することを考えた。我々は、C₁₆TABを母材とする試料の作成法を確立し、これより作成した試料の電気測定を行い半導体としての性質を明らかにした。赤外分光・X線測定を行い、試料の分子構造、結晶構造を定性的に検討した。

キーワード：有機半導体, 電気分解法, ドーピング, C_nTAB, 界面活性剤

1. ま え が き

20世紀初めに有機物の導電性が発見されたことから、近年その中でも半導体の性質をもつ有機物の研究が盛んになっている¹⁾。例えば、有機ELにおける研究開発の進展から、ディスプレイに応用されるまでに至っている²⁾。ところが、有機物半導体試料のうちp型の物質としては優れたものが報告されているが、n型の材料は一般に空気に対して不安定である。すなわち、有機物でp型・n型半導体を作り分けp-n接合によるデバイスが実現していない。良好なp-n接合が可能になれば、さらなる集積化によって機能の拡大や応答速度の向上などで有機半導体の応用分野が拡大すると考える。

2. C_nTAB

本稿で有機半導体の母材としてC_nTABという物質を用いた。本来C_nTABは界面活性剤として知られており、Fig. 1に示すように直鎖状の炭素を中心とした疎水基と、アンモニウムイオンと臭化物イオンが対になっている親水基から成る両親媒性構造である。

また、C_nTABは水溶液中で、臨界ミセル形成濃度CMC (Critical Micelle Concentration) という特定濃度からミセルと呼ばれる球状の集合体をつくる。その際に

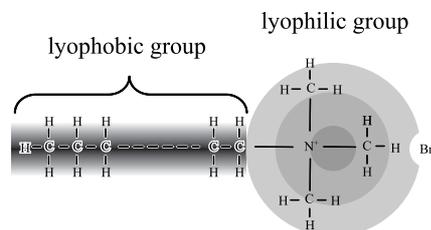


Fig. 1. C_nTAB

ミセルは球の内部に不純物を取り込みながら形成する。これは界面活性剤の性質である洗浄の原理である。この現象を利用することでドーピングに利用できるのではないかと考えた。Fig. 2の模式図のように、球状に集まったC_nTABの中心に不純物を取り込まれる。本実験ではC_nTAB水溶液中に不純物としてイオン性のヨウ化カリウムを加える。水溶液中で電離したK⁺やI⁻が不純物となり、溶液を電気分解することで別々に移動したイオンがミセルに取り込まれると考えた。それぞれの電極から得られる溶液を結晶化した際に含まれる物質が異なるので、p型・n型半導体の作り分けにつながることを考えた。

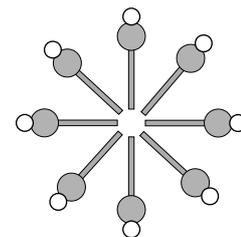


Fig. 2. Schematic cross section of micelle

Contribution No.: MP 07-5

Table 1. C_n TAB³⁾

sample	C_8 TAB	C_{10} TAB	C_{12} TAB	C_{14} TAB	C_{16} TAB
chemical formula	$CH_3(CH_2)_7N(CH_3)_3Br$	$CH_3(CH_2)_9N(CH_3)_3Br$	$CH_3(CH_2)_{11}N(CH_3)_3Br$	$CH_3(CH_2)_{13}N(CH_3)_3Br$	$CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Br$
Title	<i>n</i> -Octyltrimethylammonium Bromide	<i>n</i> -Decyltrimethylammonium Bromide	<i>n</i> -Dodecyltrimethylammonium Bromide	<i>n</i> -Tetradecyltrimethylammonium Bromide	<i>n</i> -Hexadecyltrimethylammonium Bromide
lyophobic group length [nm]	0.882	1.134	1.386	1.638	1.890
CMC $\times 10^{-3}$ [mol/l]	293	66.6	14.6	3.72	0.9
molecular weight	252.23	280.29	308.34	336.39	364.45

この C_n TAB は、親水基は同じでも、疎水基の長さが異なる物質が存在する。Table 1 に C_8 TAB~ C_{16} TAB までの物質についてまとめる^{3,4)}。疎水基の長さが異なることで、結晶化したときに周期構造の異なるものが得られることになる。ここでは、より直鎖の炭素が長い C_{16} TAB (*n*-Hexadecyltrimethylammonium Bromide; $[N(CH_3)_3(C_{16}H_{33})]Br$) を用いることにする。以下 C_{16} TAB は CTAB と表記する。

3. CTAB からの試料作成実験系の検討

CTAB を超純水 (LC-MS 用、純度 0.997~0.999 g/ml) で 0.05 mol/l 水溶液を作成する。その中にヨウ化カリウム (試薬特級) を加える。このとき CTAB 水溶液濃度は CMC の 0.9×10^{-3} mol/l 以上であるため、水溶液中には十分にミセルが形成されている。それら混合水溶液を電圧一定の下で電気分解を行う。ここで用いた CTAB, 超純水, ヨウ化カリウムは和光純薬工業製である。

はじめに電気分解の条件を検討する。ヨウ化カリウムの濃度変化に対する水溶液の伝導率変化を測定し、電気分解時の CTAB 水溶液への影響を確認する。Fig. 3 にヨウ化カリウム濃度 [mol/l] と溶液の伝導率 [Scm^{-1}] を示す。これは電気分解を 10 秒行ったときの伝導率で、

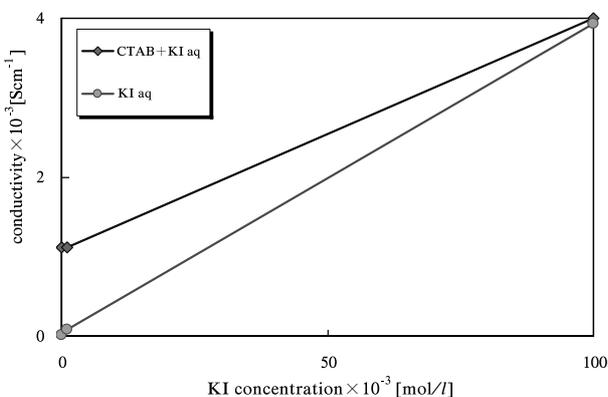


Fig. 3. Measured conductivity of the solution versus KI concentration

印加電圧は 5 V とヨウ化カリウムの分解電圧 (電解による電流が流れ始める電圧) に対して十分な電圧である⁵⁾。ヨウ化カリウム水溶液 (○印) と、CTAB 水溶液にヨウ化カリウムを加えた混合水溶液 (◆印) を比べると、どちらもヨウ化カリウム濃度が上昇するにつれて導電率が比例して増加することが分かる。すなわち、電気分解時、伝導に主として寄与しているのはヨウ化カリウムであることが言える。

次に、電気分解時の通電時間と水溶液の伝導率の変化について調べた。通電時間と導電率の関係を示したものが Fig. 4 である。ヨウ化カリウム水溶液を 0.01 mol/l, 0.1 mol/l, 1 mol/l の水溶液を長時間電気分解した。電気分解時間を長くしても大きな導電率の変化は見られなかった。ここで電気分解時電流 I , 通電時間 t とすると移動した電荷の個数 M は $M = I \cdot t / e$ (e は 1.6×10^{-19} [C]) で算出できる。各ヨウ化カリウム濃度での存在イオンの個数と、電気分解時の電流から移動する電荷個数を計算し、ヨウ化カリウム濃度とその濃度における全イオンが電極到達する時間を算出したものを Table 2 にまとめる。ただし溶液中での他の粒子による摩擦はここでは無視した。これらの時間内であれば電気分解時にヨウ化カリウムが主なキャリアとなり、伝導率に変化が現れなかった

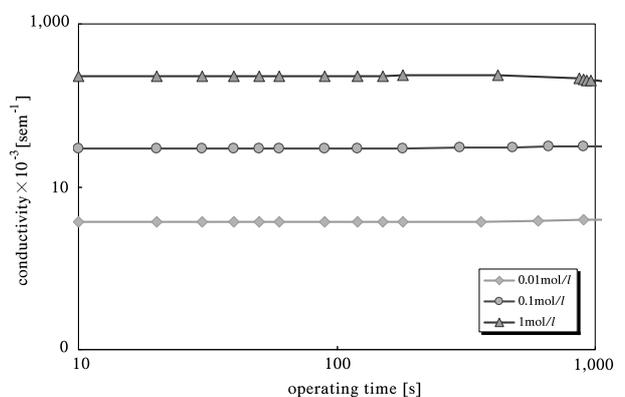


Fig. 4. Change in the conductivity of the solution during electrolysis operation

Table 2. Elapsing time until total ions have reached the electrode

KI concentration [mol/l]	elapsing time until total ions have reached the electrode [s]
0.001	1.6×10^4
0.01	1.1×10^4
0.1	3.1×10^4
1	1.9×10^4

ことが言える。一方で、実験において、1～2時間ほど通電すると水酸化亜鉛が生成され、陽極と陰極とで pH の違いが出ていることを確認している。始めのうちヨウ化カリウムが主に導電に寄与していたが、徐々にキャリアとしてはたらいっていたイオンが減り、キャリアが電極から流れ出る Zn^{2+} 等にとって代わっているのではないかと考えられる。

よって試料作成条件として、電気分解時の通電時間はヨウ化カリウムが主なキャリアとしてはたらいっていて、電極のイオンの影響が少ない時間内のものとする。

4. 試料作成

CTAB 水溶液を一定条件のもと電気分解したのち、電極付近の生成物を採取し、乾燥させ、結晶化する。得られた試料を $150^{\circ}C$ 、10分間程度高温アニールさせ、電極をつけた後、電気特性の測定を行う。ここでは電極には Au を用い、真空蒸着 (SANYU ELECTRON 製 抵抗加熱式真空蒸着装置 SVC-700TM/700-2) にて作成した。試料の形状は、 $\phi = 1\text{cm}$ 、厚みは 0.2cm ほどのタブレット状で、電極は $0.2\mu\text{m}$ 程度の厚みである。

5. 試料測定

5-1. 抵抗率測定

はじめに、物質 (材料) の抵抗率を求める。測定は、電源電圧と抵抗にかかる電圧を測定し、試料の抵抗を求めた。Fig. 5 に CTAB 0.05mol/l にヨウ化カリウム 10^{-6}mol/l を加え 3分間電気分解した試料についての V-I

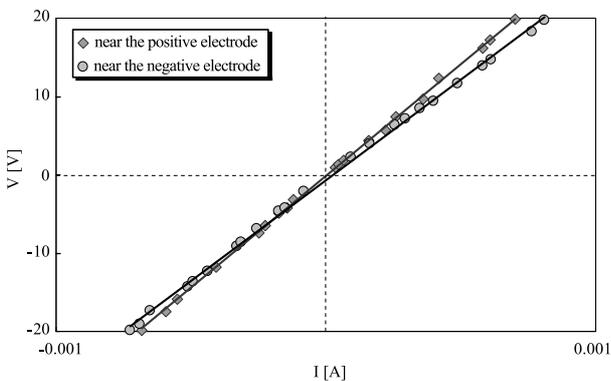


Fig. 5. V-I characteristics

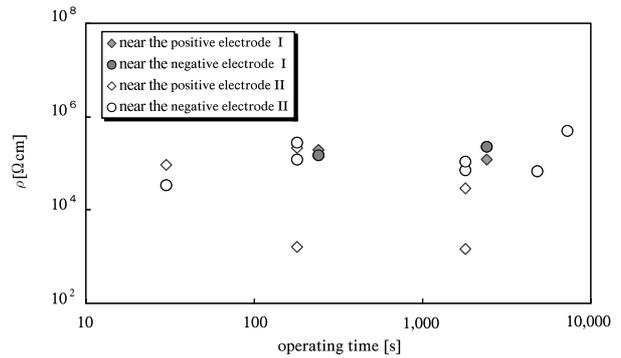


Fig. 6. Dependence of resistivity on operating time

特性をプロットしたものを示す。測定では両方向に電圧をかけた。これより、測定値が直線的であることから、試料のオーミック性が確認できた。さらに抵抗率 ρ を算出すると、陽極側生成物 $\rho_+ = 2.2 \times 10^5 [\Omega\text{cm}]$ 、陰極側生成物 $\rho_- = 2.7 \times 10^5 [\Omega\text{cm}]$ となる。抵抗率は半導体領域の値が得られた⁶⁾。

Fig. 6 は試料作成時の電気分解時間と作成した試料の抵抗率 ρ を示したものである。陽極側生成物 I (◆印)、陰極側生成物 I (●印) はヨウ化カリウム 10^{-4}mol/l を水溶液に添加した試料で、陽極側生成物 II (◇印)、陰極側生成物 II (○印) はヨウ化カリウム 10^{-6}mol/l を水溶液に添加した試料である。これより殆ど電気分解時間には依存が見られなく、抵抗率 ρ は $10^3 \sim 10^6 [\Omega\text{cm}]$ となった。

5-2. 光導電性測定

5-1 にて試料の抵抗率を示したが、伝導機構を明確にするために、光導電性を調べる。試料に半導体レーザー光を照射し、光電流を測定する。試料は CTAB 0.05mol/l にヨウ化カリウム 0.002mol/l を加え、30分間通電したもので、抵抗率は $\rho = 1.6 \times 10^6 [\Omega\text{cm}]$ となった。これに半導体レーザー ($\lambda = 659\text{nm}$, 5mW) を照射し、光電流を測定したところ、光電流が検出された (Fig. 7)。し

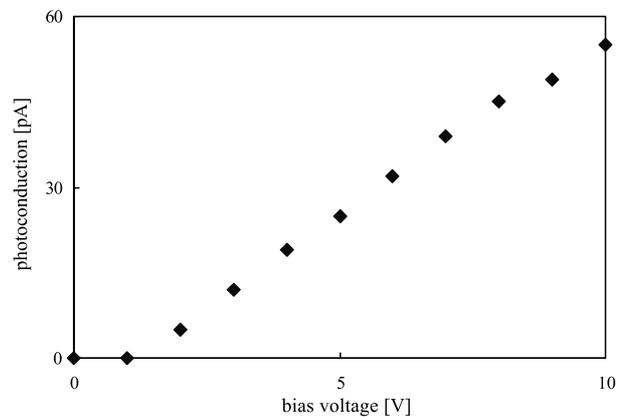
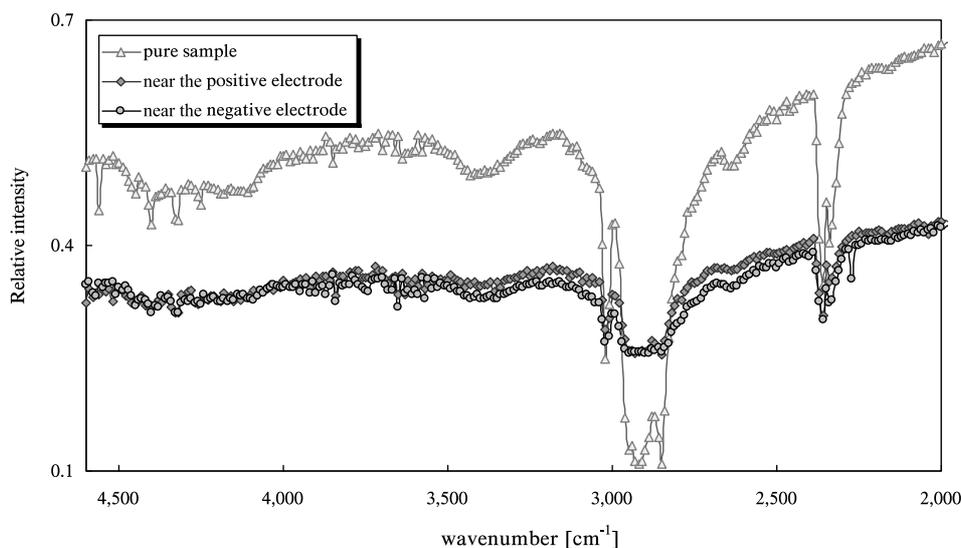
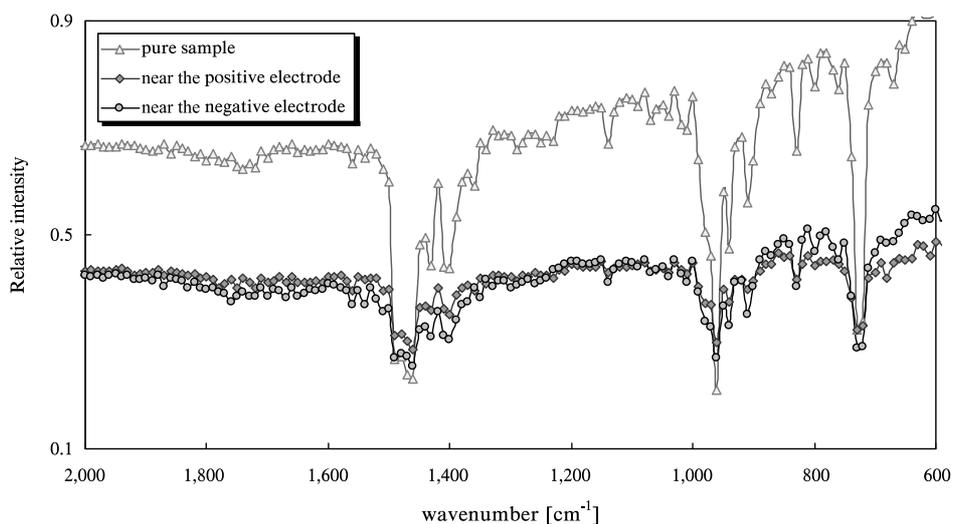


Fig. 7. Photoconductive current versus the bias voltage



(a) near the positive and negative electrode (4,500~2,000 cm⁻¹)



(b) near the positive and negative electrode (2,000~600 cm⁻¹)

Fig. 8. Spectra of CTAB using FT-IR

たがって、CTABを母材とする試料では電気伝導をしており、キャリアが電子（正孔）であることが確認できた。

5-3. 赤外分光からの構造解析

定性的に試料の構造を解析するために、分光測定を行う。まずは試料の分子構造を確認するために赤外分光測定を行う。ここでは、フーリエ変換赤外分光光度計（島津製作所製 島津 FTIR-8100A）を用いて分析をした。

Fig. 8 (a) (b) に△印で表しているのが CTAB 0.05 mol/l に不純物を含まない試料の吸収スペクトルである。縦軸に相対吸収強度、横軸に波数 [cm⁻¹] とした。さらに、CTAB 0.05 mol/l にヨウ化カリウム 0.01 mol/l を

Table 3. Absorption properties in IR wavelength region

wave number [cm ⁻¹]	molecular vibration
3,000~2,800	CH stretching
1,500~1,400	CH deformation
1,000~900	C-C stretching
800~700	CH rocking

加え 10 分間電気分解した試料の陽極側生成物（◆印）、陰極側生成物（●印）それぞれの吸収スペクトルについて併せて Fig. 8 (a) (b) に示す。CTAB のみ試料の吸収スペクトルは文献値⁷⁾ と合致したものが得られた。

CTAB のみ試料と不純物を含む陽・陰極側生成物の試料を比較すると、吸収スペクトルの波形は CTAB の吸収スペクトルとおおよそ同じものが得られた。吸収帯の波数は、Table 3 の分子振動⁸⁾に対応している。つまり、我々が試料としているものの主成分は CTAB であることが確認できた。ヨウ化カリウム濃度が異なる他のサンプルについても同様の結果が得られた。

5-4. X線測定

次に、試料の結晶構造解析をするために X 線回折 (理学電気製 高輝度形強力 X 線解析装置 RINT1500) で分析する。ここでは広角 X 線回折を行う。不純物を含まない CTAB の結晶と、5-3 で用いた試料を X 線回折した結果を Fig. 9 に示す。CTAB のみの試料 (△印) に対して、陽極側生成物 (◆印) と陰極側生成物 (●印) どれにおいても鋭い回折ピークを得ることができた。CTAB は単斜晶であり、Fig. 10 の結晶構造をしている⁹⁾。面間隔と格子定数の関係からこれらピークに指数付けでき、単斜晶であることが確認できた。鋭いピークを得られたことから試料の結晶性は高いことが分かる。試料の結晶構造は CTAB が特定方向に並んだ周期構造をしていることが推測される。

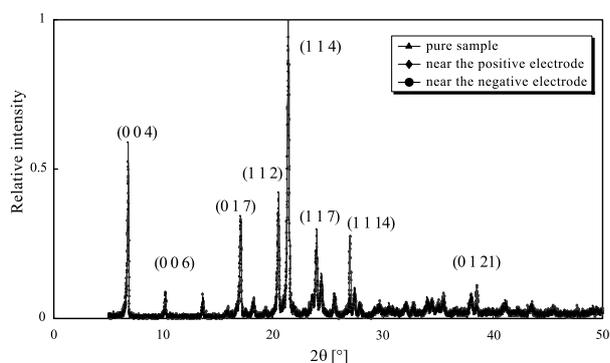


Fig. 9. X-ray diffraction spectrum and Miller indices

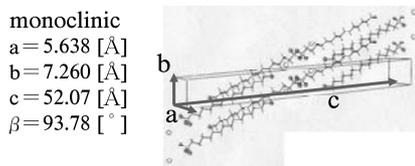


Fig. 10. Crystal structure of CTAB⁹⁾

6. むすび

界面活性剤である CTAB を母材とする有機材料について検討をした。界面活性剤である CTAB, ヨウ化カリ

ウムとともに水溶性である特徴を生かして、それらの水溶液を電気分解することでドーピングを行うという方法で試料を作成した。そして作成した試料について抵抗率測定を行い、 $10^3 \sim 10^6 \text{ [Ω cm]}$ と、半導体領域の結果を得た。また、その伝導は光電流が検出したことにより、伝導の担い手は電子 (正孔) であることを、初めて明らかにした。しかし、キャリアが電子なのか、正孔なのかは明確にできていないため、試料が p 型であるのか n 型なのかは判別できていない。これからはより抵抗率を下げ、ホール測定をするなどで p-n 判定を行う必要がある。

謝 辞

本稿の実験は多方面からの御協力によって成り立っております。理学部数物科学科高橋研究室、黒沢研究室、家政学部被服学科増子研究室の皆様には大変お世話になりました。また助言を頂いた元理学部物質生物科学科教授岡崎廉治先生に感謝いたします。

参考文献

- 1) 森 健彦: “有機半導体とその電子状態”. 応用物理学会, 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会, JPAP Catalog Number AP 062349, pp.30-31, Nov. 2006.
- 2) 荒金崇士: “低分子系材料を用いた有機 EL 開発の現状と課題”. 進化する有機半導体, pp.183-192, エス・ティー・エス, 東京, 2006.
- 3) Mukerjee P. and Mysels K.J.: Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems, NSRDSNB-S 36, U.S. Dept Commerce, Washington, DC, 1971.
- 4) 小澤あつみ, 中込節子, 羽田野菜名, 今井 元: “C_nTAB 界面活性剤水溶液の表面観測”. 第53回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, no. 22p-A-4 p.446, 2006.
- 5) 磯野俊秋 他: “電氣的・磁氣的性質”. 化学便覧基礎編, (社)日本化学会, p.1225, 丸善, 東京, 1975.
- 6) 鈴木陽子, 小澤あつみ, 今井 元: “CTAB で形成した有機半導体の導電特性 II”. 電子情報通信学会総合大会講演論文集, C-13-2, 2007.
- 7) Charles J.: The Aldrich Library of Spectra Edition I Volume 1, Aldrich Chemical Company, Inc, Milwaukee, WI, 1985.
- 8) 脇田久伸: “構造分析法”. 基本分析化学, (社)日本分析化学会編, pp.177-182, 朝倉書店, 東京, 2004.
- 9) Campanelli A.R. and Scaramuzza L.: “Acta Cryst”. C42, pp.1380-1383, 1986.
- 10) 鈴木陽子, 小澤あつみ, 今井 元: “CTAB で形成した有機半導体の導電特性 III”. 電子情報通信学会ソサイエティ大会講演論文集, C-13-7, 2007.
- 11) ミルトン J. ローゼン: 界面活性剤と界面現象. (坪根和幸, 坂本一民 訳), フレグランスジャーナル社, 東京, 1995.
- 12) Charles Kittel: “Introduction to Solid State Physics 7th edition”. (宇野良清 他訳), 丸善, 東京, 1998.
- 13) 小長井 誠: 半導体物性. 培風館, 東京, 1992.

The Electric Properties of Organic Semiconductors by Using *n*-Hexadecyltrimethylammonium Bromide

Yoko Suzuki, Erika Ikeda, Yu Kawaguchi, Atsumi Ozawa, Hajime Imai
Faculty of Science, Japan Women's University

(Received January 24, 2008)

Abstract: We proposed the new method of making organic semiconducting materials using the electrolysis method. The organic material is *n*-Hexadecyltrimethylammonium Bromide: C₁₆TAB, which is familiar as the surfactant. This C₁₆TAB is dissolved in the pure water and then add the potassium iodine: KI which is thought to be the impurities in the organic materials. After the electrolysis, we have picked up the solvent in the vicinity of both electrodes and have made dry to be samples. We have optimized the process to fabricate the organic semiconductor materials, and have evaluated the electric properties of these samples; conductivity is around 10 [Ω cm]. These samples are qualitatively analyzed by using the X-ray diffraction and infrared Fourier spectral analyzed and these samples are like poly-crystals.

Key words: organic semiconductor, electrolysis, doping, C_nTAB, surfactant