

CTAB で形成した有機半導体の電気特性

川口 優, 亀海 静夏, 田口 真理, 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

(2009年11月20日受理)

要 旨 我々は界面活性剤である *n*-Cetyltrimethylammonium Bromide: CTAB を材料とした有機半導体試料の作製及び電気特性による評価を行っている¹⁾。CTAB を超純水に溶解し、その水溶液に電圧印加直後ヨウ化カリウム水溶液を添加することにより不純物試料を作製する。電圧印加により電極に異種のイオンを収集することができ、これにより p 型・n 型有機半導体の実現を狙っている。作製試料の抵抗率はおよそ $10^2 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ であり半導体領域の抵抗率であることが確認できた。また、抵抗率の濃度依存性、温度依存性などを評価し半導体的性質の確認を行った。さらに p-n 接合試料を作製し I-V 特性を見たところ、p-n ホモ接合に似た特性が得られた。

キーワード：有機半導体, 抵抗率, p-n ホモ接合

1. はじめに

現在有機半導体は、有機 EL²⁻⁵⁾ や有機トランジスタ⁶⁾ といった応用で注目されている材料である。有機半導体は、フレキシブル性に優れ柔軟性があることや、大面積化可能、軽量であるといった利点があり、これらの利点を活かした応用が今後発展されていくと考えられる。しかし、無機半導体と比較すると導電率や移動度が低いことや、同一材料での p 型・n 型有機半導体を実現することが困難であるといった課題も残されている。これらの課題の改善がさらなる有機半導体の応用の発展に繋がると考えられる。本研究室では課題点の一つである同一材料での p 型・n 型有機半導体の実現にむけ、水溶液の電圧印加による試料作製及び特性評価を行っている。本稿では作製試料の電気特性の評価を行い、試料の半導体的性質の確認を行うとともに、p-n 接合試料を作製し、その I-V 特性を評価した。

2. 試料作製

試料の材料として界面活性剤である *n*-Cetyltrimethylammonium Bromide: CTAB を用いた。CTAB には疎水基長の異なる 5 種類のものがあるが、今回使用したのは疎水基長の最も長い *n*-Hexadecyltrimethylammonium Bromide: C₁₆TAB である。図 1 に CTAB の構造を示す。

材料としてこの物質を用いたのは、水溶性があるとい

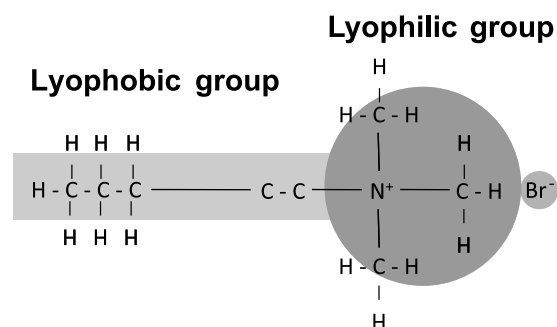


Fig. 1. Molecular structure of CTAB

うことと、界面活性剤は配向性に優れているため結晶性をもち、導電性を高くできるのではないかと考えたからである。

作製手順は、参考文献、鈴木等による紀要に記した通りである¹⁾。超純水に CTAB を 50mmol/l 溶解し、電圧印加直後に KI 水溶液を加える。KI 濃度は今回、0.1, 1, 10mmol/l で行った。そして、3 分, 10分, 30分, 60分に + 電極, - 電極近傍の水溶液をそれぞれ採取した。採取溶液は粘性を増すためにサリチル酸ナトリウムを添加した⁷⁾。なお、試料作製に使用した薬品は和光純薬から購入したものである。

電極として Au を真空蒸着器 (SANYU ELECTRON 製 抵抗加熱真空蒸着装置 SVC-700TM/700-2) にてガラス基板上に蒸着した。この基板に作製溶液を滴下し、70°C で 10 分間程度乾燥した。図 2 に試料の (a) 表面写真と (b) 断面模式図を示す。

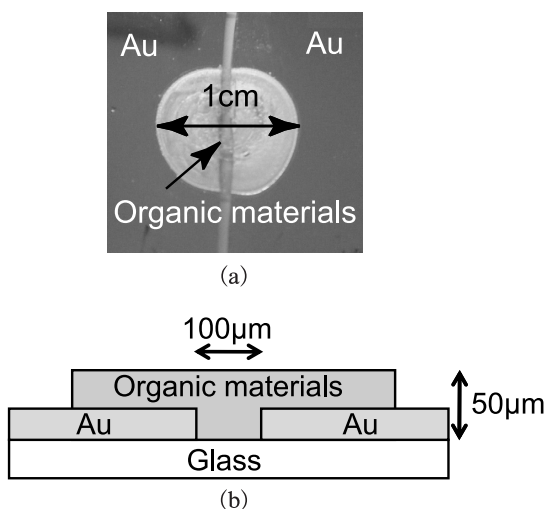


Fig. 2. Sample structure

(a) Surface photograph of the sample, (b) Schematic cross section of the sample.

試料は厚さが約 $50 \mu\text{m}$ であり、外形は直径が約 1 cm の円形状である。色は乳白色である。

3. 特性評価

3.1 電流－電圧 (I-V) 特性

電流－電圧 (I-V) 測定の設定系を図 3 に示す。また、

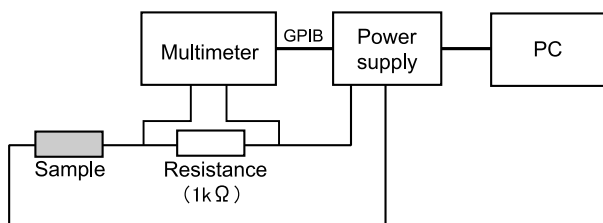


Fig. 3. I-V measurement set-up

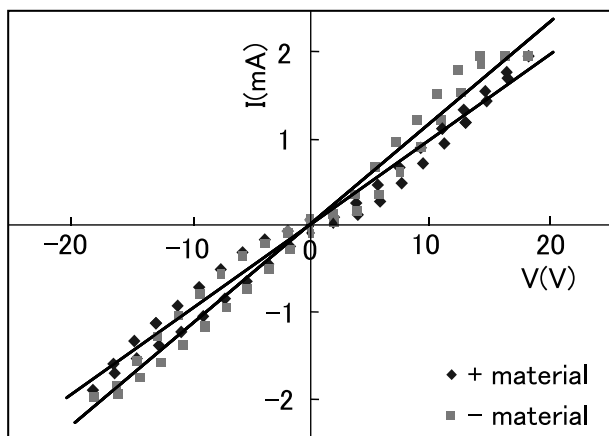


Fig. 4. I-V characteristics

I-V 特性を図 4 に示した。この試料は CTAB : 50 mmol/l , KI : 10 mmol/l の条件で作製したものである。グラフはおおよそ直線であり、オーミック性を示すことが確認できた。

また、測定結果より抵抗率 ρ を (1) 式より算出した。

$$\rho = R \frac{S}{l} \quad (1)$$

なお、 R は抵抗、 S は電極面積、 l は電極間距離を示す。この試料では、+側の抵抗率が $3.6 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 、-側は $3.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、+側と-側の試料では抵抗率にあまり差が生じていない。KI の濃度を変えて作製した試料でも抵抗率を算出したところ、試料によってばらつきはあるもののおよそ $10^2 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、いずれも半導体領域の抵抗率を示すことが確認できた。

3.2 抵抗率の通電時間依存性と KI 濃度依存性

不純物試料を作製する際、水溶液に電圧印加する。このときの通電時間と試料の抵抗率の関係を調べた。結果を図 5 に示す。グラフを見ると、通電時間による抵抗率の大きな差というのは見られなかった。これは、電圧印加直後に各イオンが電極に収集されるので、長く通電しても電極に収集されるイオンの数量に変化が現れないので、試料中のキャリア数もほとんど変化しなかったためだと考えられる。

また、KI 濃度と抵抗率の関係を調べた。結果を図 6 に示す。KI 濃度が高くなるほど抵抗率が低下しており、半導体的性質があることが確認できた。KI 濃度上昇に伴い抵抗率が低下していったのは、濃度が高いほど試料に含まれるキャリア数が多くなるためだと考えられる。

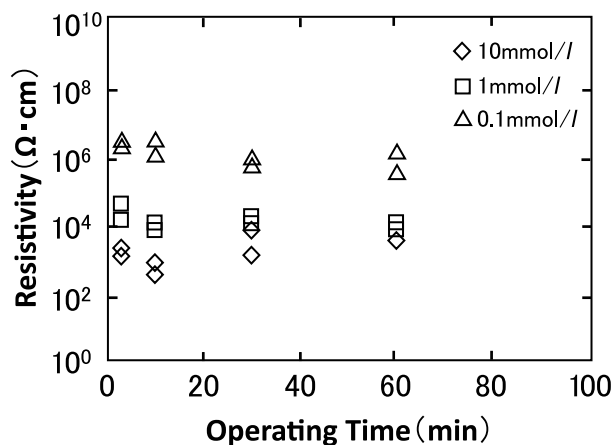


Fig. 5. Dependence of resistivity for the application time of the voltage

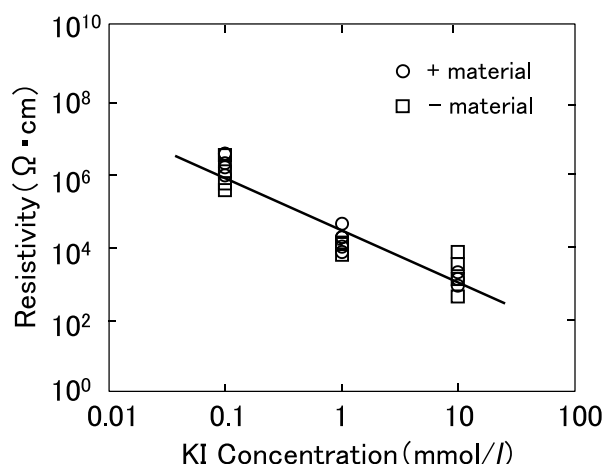


Fig. 6. Dependence of resistivity on the KI concentration

A straight line in the graph shows the resistivity of a inversely proportional to the KI concentration.

3.3 抵抗率の温度依存性

試料を恒温槽に入れ、室温からおよそ 80℃まで 20℃間隔で I-V 測定を行い、抵抗率を算出した。抵抗率の温度依存性を図 7 に示す。この試料は CTAB: 50mmol/l, KI: 1mmol/l の条件で作製したものである。試料は温度上昇に伴い抵抗率が指数関数的に低下するといった半導体的性質を示した。

半導体の抵抗率の温度依存性は (2) 式で表わされる。 ρ_0 は定数, E_a は活性化エネルギー, k は Boltzmann 定数, T は絶対温度である。

$$\rho = \rho_0 \exp \frac{E_a}{kT} \quad (2)$$

(2) 式より活性化エネルギーを求めたところ、この試料では+側が 0.07eV、-側が 0.41eV となった。+側試料と-側試料とで活性化エネルギーに差が生じたのは、2つの試料では取り込まれる不純物が異なるためではないかと考えられるが、他の試料でも同様に活性化エネ

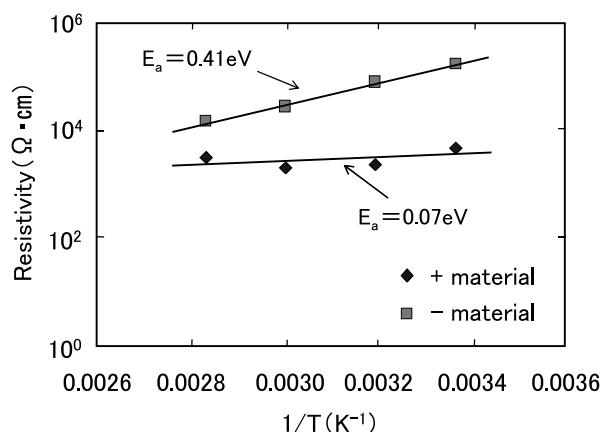


Fig. 7. Dependence of resistivity on the ambient temperature

ギーを算出したところ+側では 0.07~0.52eV、-側では 0.41~1.08eV とばらつきが生じた。これはまだ試料が十分に安定して作製できていないため生じたと考えられる。

3.4 縦方向、横方向の抵抗率の比較

I-V 特性では主に横方向（電極面に平行）で抵抗率の評価を行っている。縦方向（電極面に垂直）と横方向で抵抗率に違いが生じるかを調べた。不純物として用いた KI は 1 mmol/l とし、縦方向、横方向試料を作製し I-V 測定を行った。測定における電極のとり方は図 8 に示す通りである。

縦方向と横方向の抵抗率の比較のグラフを図 9 に示す。

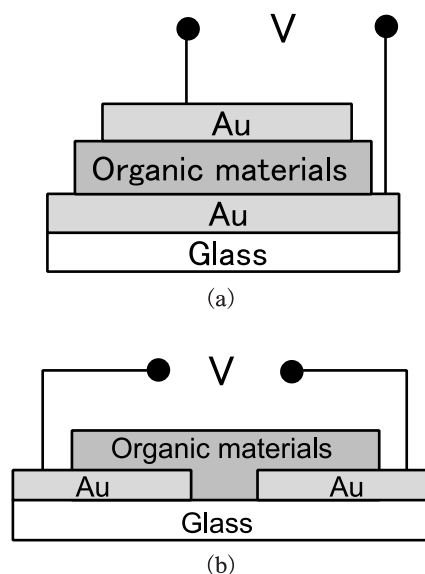


Fig. 8. The electrode on I-V measurement

- (a) Longitudinal direction (Vertical to electrode surface),
(b) Transverse direction (Parallel to electrode surface).

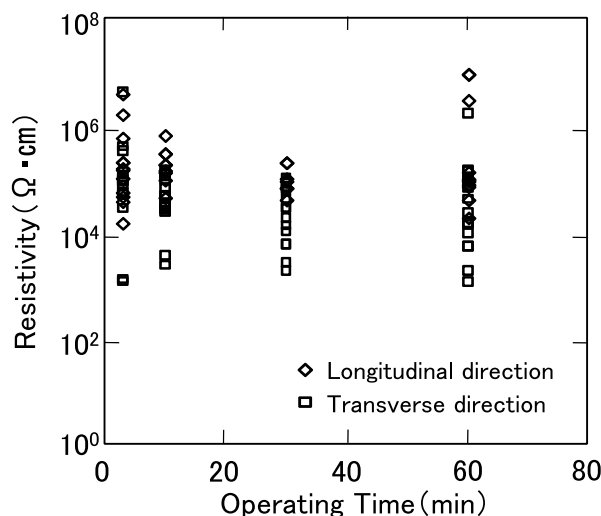


Fig. 9. Distribution of resistivity for the application time of the voltage

ここでも通電時間による抵抗率の依存性はほとんどなかった。縦方向、横方向の抵抗率は重なっている部分が多く、ほとんど抵抗率が同じであると言える。これにより、方向による電気伝導に違いはないのではないかと考えられる。

3.5 周波数特性

周波数を 10 Hz ~ 1 MHz まで変化させたときの試料の抵抗の変化を調べた。周波数特性のグラフを図 10 に示す。グラフを見ると、周波数が高くなるにつれて抵抗が下がり、収束していく様子がわかる。これはコンデンサ的成分が試料に存在しているからだと考えられる。この原因は、電極 Au と CTAB との接合部に生じた空隙によるもの、若しくは結晶と結晶の間に生じた空隙により生じたものであると考えられる。このようなコンデンサ的性質を示す接合部や試料内の空隙を無くすためにも、新たな作製法を考案しなければならないと考える。

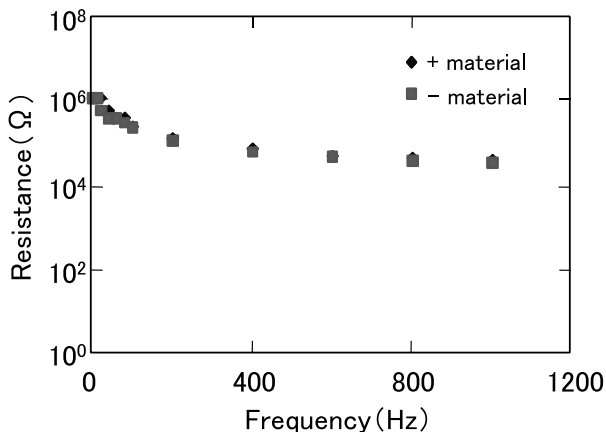


Fig. 10. Frequency characteristics of resistivity

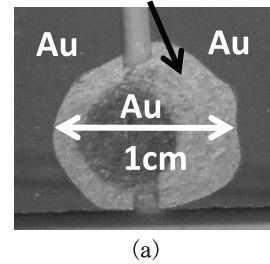
4. p-n 接合試料の作製と評価

4.1 試料

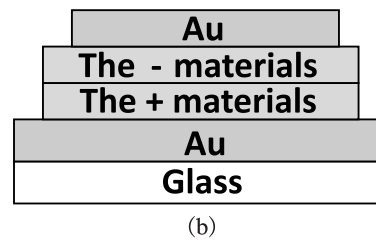
+側試料と一側試料を接合した試料、p-n ホモ接合試料を作製した。図 11 にその試料の (a) 表面写真と (b) 断面模式図を示す。前述した試料と同様、電極として Au を蒸着したガラス基板に +側試料を滴下し 70°C で乾燥させ、その上から一側試料を滴下し同温度で乾燥させた。さらにその上に Au を蒸着し、試料とした。試料の厚さはおおよそ 100 μm であり、断面は直径約 1 cm の円形である。

+側試料では不純物としてイオン化したヨウ素が取り込まれ、一側試料ではイオン化したカリウムが取り込まれる。よって、+側試料では -イオン (電子) が多数なので n 型、一側試料では +イオン (ホール) が多数なので p 型と考える。

Organic materials



(a)



(b)

Fig. 11. The p-n junction sample structure

(a) Surface photograph of the sample, (b) Schematic cross section of the sample.

4.2 I-V 特性

p-n 接合試料の I-V 測定の結果を図 12 に示す。試料は図 4 で示した試料と同じ条件のものであり、+側、一側共に CTAB : 50 mmol/l, KI : 10 mmol/l としたものである。図 12 より直列抵抗率を算出したところおおよそ $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ と求まり、図 4 と同程度の抵抗率であることが確認できた。

グラフの第一象限は一側試料にプラスのバイアスを印加したときであり、第三象限は+側試料にプラスのバイアスを印加したときである。つまり、第一象限が順方向、

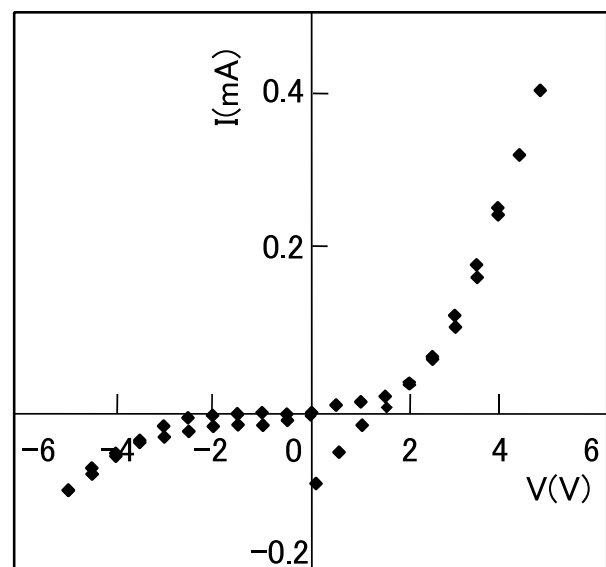


Fig. 12. I-V characteristics of the p-n junction sample

第三象限が逆方向にバイアスをかけたときに対応すると考えられる。グラフより p-n 接合試料の I-V 測定は p-n ホモ接合に似た特性が得られた。これより、作製試料は p-n ホモ接合を形成したと考えられる。第 4 象限で漏れ電流が生じているが、これは接合部に問題があると考えられ、現段階では接合部が滑らかでないのでこのような漏れ電流が生じたと思われる。

有機半導体の p-n ホモ接合は以前にポリアセチレンフィルムの圧着により作製され、評価されている⁸⁾。この報告では、順方向の I-V 曲線がヒステリシスとなっている。我々が作製した CTAB の試料ではそのようなヒステリシスは見られず、今後試料作製の改善を行っていけば、より良好な p-n 接合試料を作製することができると見込まれ、さらにはトランジスタ素子等への発展が期待できる。

5. ま と め

CTAB 界面活性剤を材料とし、不純物としてヨウ化カリウムを用いた有機半導体を薄膜試料として作製し、電気特性により評価した。試料は半導体領域の抵抗率であり、また不純物濃度が高くなるにつれて抵抗率が低下するという傾向が見られた。そして抵抗率の温度依存性に関しては、温度が上昇するにつれ抵抗率が指数関数的に低下するという半導体的性質を確認することができた。また、試料の縦方向、横方向の抵抗率はほぼ等しいこと

がわかった。

試料は接合部や結晶に空隙が生じコンデンサ的成分が含まれていると考えられ、今後試料作製の改善が必要であることがわかった。

+側試料と-側試料を接合した p-n 接合試料を作製し、その I-V 特性を評価したところ p-n ホモ接合に似た特性が得られた。

参 考 文 献

- 1) 鈴木陽子, 池田枝里香, 川口 優, 小澤あつみ, 今井 元: 日本女子大学紀要, 理学部, 第16号, pp.57-62 (2008)
- 2) S. Lee, K. Fujita and T. Tsutsui: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, pp.6607-6611 (2005)
- 3) K. Fukuno, T. Osasa, Y. Iwasaki, A. Kimura and M. Matsumura: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, pp.6245-6248 (2005)
- 4) S.H. Choi, S.M. Jeong, W.H. Koo and H.K. Baik: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, pp.L603-L605 (2005)
- 5) A. Kawakami, K. Katsuki, R.C. Advincula, K. Tanaka, K. Ogino and H. Usui: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, pp.3156-3161 (2008)
- 6) T. Sekitani and T. Someya: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, pp.4300-4306 (2007)
- 7) T. Shikata, S.J. Dahman and D.S. Pearson: *Langmuir*, **10**, pp.3470-3476 (1994)
- 8) C.K. Chiang, S.C. Gau, C.R. Fincher, Jr., Y.W. Park, A.G. MacDiamid and A.J. Heeger: *Appl. Phys. Lett.*, **33**, pp.18-20 (1978)

The Electric Properties of Organic Semiconductors by Using CTAB

Yu Kawaguchi, Shizuka Kamegai, Mari Taguchi, Atsumi Ozawa and Hajime Imai
The Graduate School of Science, Division of Mathematical and
Material Structure Science, Japan Women's University

(Received November 20, 2009)

Abstract: We have developed organic semiconductors by using *n*-Cethyltrimethylammonium Bromide: CTAB that is surfactant materials, and evaluated their electric properties. CTAB is dissolved in the pure water and the potassium iodide: KI is added. The process of impurities adaptation is performed in this mixed solution with the application of the electric field. We have expected that it realizes p-type and n-type organic semiconductor simultaneously. We measured the resistivity of samples which were around $10^2 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, and found out that the resistivities of these samples were in the range of the semiconductors. And we evaluated dependence of resistivity on the KI concentration and on the temperature. Furthermore, we fabricated p-n homo-junction sample and evaluated I-V characteristics. We obtained I-V characteristics similar to a p-n homo-junction.

Key words: Organic semiconductor, resistivity, p-n homo-junction