

## コンダクトメトリーによる有機化合物の簡便迅速な半導体物性評価

伊藤 知之 (山形大学 工学部, tda28375@st.yamagata-u.ac.jp)  
 加藤 直貴 (山形大学 工学部, twr36022@st.yamagata-u.ac.jp)  
 深瀬 薫子 (山形大学 工学部, tcc04100@st.yamagata-u.ac.jp)  
 佐々木 優 (山形大学 工学部)  
 本田 千秋 (山形大学 大学院理工学研究科, tnr50404@st.yamagata-u.ac.jp)  
 立花 和宏 (山形大学 大学院理工学研究科, h9rbvq3x@yz.yamagata-u.ac.jp)  
 仁科 辰夫 (山形大学 大学院理工学研究科, nishina@yz.yamagata-u.ac.jp)  
 大場 好弘 (山形大学 大学院理工学研究科, ohba@yz.yamagata-u.ac.jp)

### Rapid and easy evaluation of semiconducting characteristic of organic compound by conductometry

Tomoyuki Ito (Department of Faculty of Engineering, Yamagata University, Japan)  
 Naoki Kato (Department of Faculty of Engineering, Yamagata University, Japan)  
 Kaoruko Fukase (Department of Faculty of Engineering, Yamagata University, Japan)  
 Yu Sasaki (Department of Faculty of Engineering, Yamagata University, Japan)  
 Chiaki Honda (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)  
 Kazuhiro Tachibana (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)  
 Tatsuo Nishina (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)  
 Yoshihiro Ohba (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)

#### 要約

有機トランジスタ用の有機半導体は数多く合成されている。キャリア移動度を測定するには実際に有機トランジスタを作製しなければならない。しかしながら模擬デバイスを使った評価ではその作成に大掛かりな装置が必要であり、また時間もかかり、評価コストが大きい。さらにサンプルとして模擬デバイス作成に必要な分量が多く微量評価ができなく、合成された有機半導体の移動度を微量かつ簡便・迅速に評価する方法が見当たらない。本研究ではコンダクトメトリーにより有機化合物の溶液の導電率が有機半導体の評価に使えるかどうか調べることを目的とする。結論として有機化合物半導体の特性は、有機化合物の溶液の導電率を測定することにより、微量の試料を迅速かつ容易に評価することが可能である。有機化合物の溶液の導電率は、分子の実際の半導体特性に関連している。スタッキングの感度は、デバイスの移動度および有機化合物の溶液の導電率と比較して評価することができる。

#### キーワード

移動度, 簡易迅速評価, 導電率, 微量, 有機半導体

#### 1. はじめに

有機化合物の半導体特性を評価するに当たり、従来は評価対象となる有機化合物を溶媒に溶解し、スピノータなどでITO基板上に塗布乾燥による製膜、金蒸着とパターニングによる電極形成により模擬デバイスを作成し、その模擬デバイスの電流電圧特性などから移動度 $\mu$ を測定し、有機化合物の半導体特性を評価していた。しかしながら模擬デバイスを使った評価ではその作成に大掛かりな装置が必要であり、また時間もかかり、評価コストが大きい。さらにサンプルとして模擬デバイス作成に必要な分量が多く微量評価ができない。加えて塗布乾燥による製膜した有機化合物の固体の分子結晶の状態が必ずしも分子内の電子状態と対応しているとは限らないという問題を有していた。

そこで本研究では微量の有機半導体を溶媒に溶解し、その溶液に直流電圧 $E$ を印加した時の電流 $I$ を測定し、その導電機構を議論し、模擬デバイスを作成することなく有機半導体の評価に役立てることを目的とする。

#### 2. 実験方法

Al線( $\phi$  0.3, ニラコ, AL-011327, 純度99.9%)をサニメント手袋を着用し、カットングシート上に乗せ、定規で長さを測りニッパーを用いて15 mmに切り出した。切り出したAl線を圧着端子を用いてステンレス線に固定した。ステンレス線( $\phi$  1.5, ニラコ, SUS304)をワイヤカッターを用いて100 mmに切り出した。銅線用裸圧着端子(DST, R2-3.5)の圧着スリーブに、圧着工具を用いてステンレス線を取り付けた。圧着端子に鉄ナベビス(M3×5 mm)鉄ナット(M3)を取り付け、ネジとナットの間に切り出したAl線を差し込み、ドライバーを用いてネジを締めることで固定しAl電極を作製した。この電極を2本用意した。

図1に測定に使用したセルの概要を示す。テフロンキャップの穴に用意した2本の電極を差し込み固定した。固定後、電極の前処理を行った。前処理は、1M NaOHに60秒、 $0.06 \times 10^{-4}$  S/cm以下のイオン交換水に10秒、1M HNO<sub>3</sub>に30秒、再びイオン交換水に10秒、クロロホルムの10秒浸した。

クロロホルムをビーカーの底から10 mmの高さまで入れた。そのビーカーに電極を固定したテフロンキャップを被せ、2電極式セルを組み立てた。

図2に使用した有機半導体の構造を示す。試料はP3HT、6T、4T、6a、8a、TIPSペンタセンの6種類を用いた。

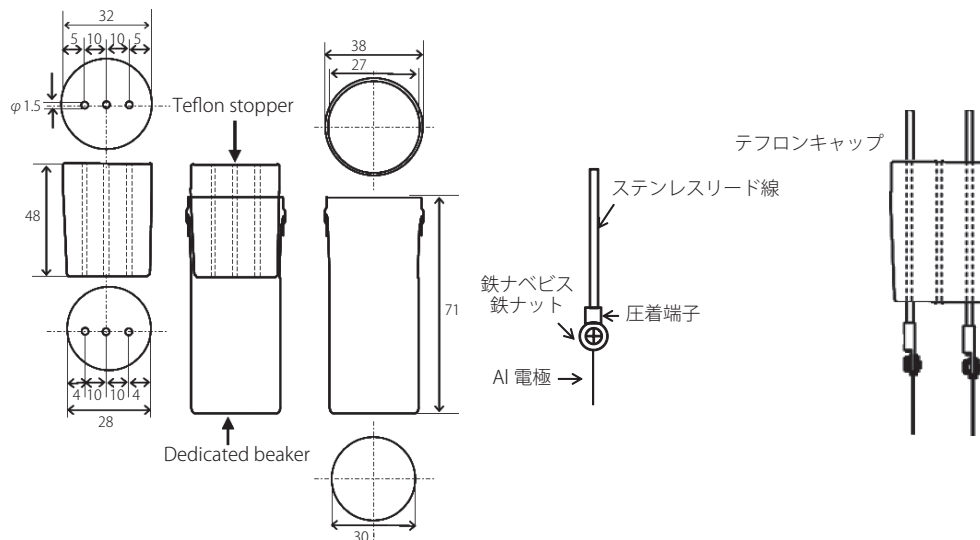


図1：測定セルの概要

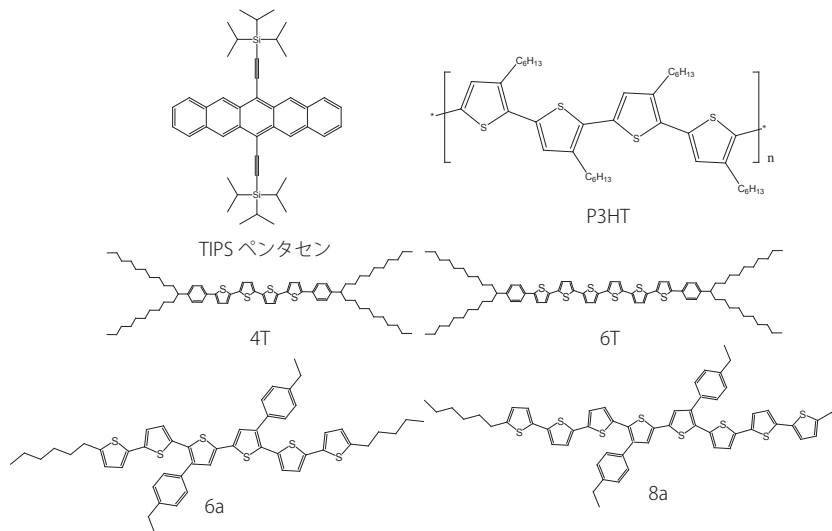


図2：使用した有機半導体の構造

セルのセル定数  $a$  をクロロホルムで校正した。具体的には振幅  $0.1 V_{p-p}$  の電圧を電極に印加し、電流振幅  $I_{p-p}$  と位相を  $\varphi_{rad}$  ロックインアンプのモニターで読み取った。読み取った電流振幅と位相から式 (6) を用いて静電容量  $C$  を求めた。クロロホルムの比誘電率  $\epsilon_r$  は 4.9 であり、式 (8) よりクロロホルムの誘電率  $\epsilon$  を算出し、 $C$  と  $\epsilon$  から式 (7) を用いてセル定数  $a$  を算出した。

図3に交流インピーダンス測定のプロックダイアグラムを示す。インピーダンス測定装置には、ポテンショスタット(東方技研, 2020)、ファンクションジェネレーター(NF回路ブロック, WF1945B)、ロックインアンプ(NF回路ブロック, LI575)、オシロスコープ(TEXIO, CS-4125A)を使用した。測定条件は交流電圧  $E_{p-p} 0.1 V_{p-p}$ 、周波数  $f$  117 Hz、517 Hz、1017 Hz、2017 Hz、で行った。

有機半導体の質量  $m$  を量り、クロロホルムを入れたビーカーに入れ溶解させ、そのビーカーに電極を固定したテフ

ロンキャップを被せ、2電極式セルを組み立てた。作用極に片方のAl電極、対極、参照極にもう片方のAl電極を用いてサイクリックボルタンメトリーを行った。

図4にサイクリックボルタンメトリーのプロックダイアグラムを示す。ファンクションジェネレーター(HB-104, 北斗電工)ポテンショスタット(HA-150, 北斗電工)を用いた。記録装置として、X-Yレコーダー(WX1200, GRAPHTEC)を用いた。測定条件は、掃引速度 200 mV/sec、掃引範囲  $-10 V \sim 10 V$  で行った。開回路電位  $E_{cell}$  (OCV) からアノード側へ掃引を開始し、3サイクル行った。

10Vの時の電流値  $I$  を10Vで割り式 (8) を用いてセルのコンダクタンス  $G$  を求めた。求めたコンダクタンスとセル定数  $a$  から溶液の導電率  $\sigma$  を算出した。

測定後、セルに有機半導体を更に加え、溶液の濃度  $c$  を増加させ、同様に測定を行った。

式 (13) を用いて溶液の導電率  $\sigma$  を溶液の濃度  $c$  からモル導

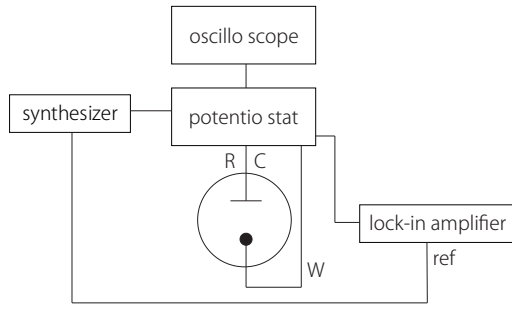


図3：交流インピーダンス測定のプロックダイアグラム

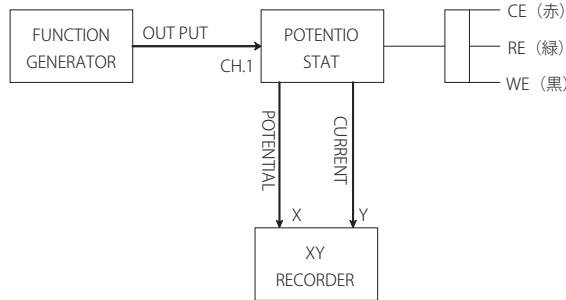


図4：サイクリックボルタンメトリーのプロックダイアグラム

電率 $\Lambda_0$ を求めた。

$$\text{位相差 } \varphi_{red} \quad \varphi_{red} = \frac{\varphi}{180\pi} \quad [\text{red}] \quad (1)$$

$$\text{角周波数 } \omega \quad \omega = 2\pi f \quad [\text{s}^{-1}] \quad (2)$$

$$\text{インピーダンス } Z \quad Z = \frac{E_{p-p}}{I_{p-p}} \quad [\Omega] \quad (3)$$

$$\text{アドミタンス } Y \quad Y = \frac{1}{Z} = \frac{I_{p-p}}{E_{p-p}} \quad [\text{S}] \quad (4)$$

$$\text{サセプタンス } B \quad B = Y \times \sin \varphi \quad [\text{S}] \quad (5)$$

$$\text{静電容量 } C \quad C = \frac{B}{\omega} \quad [\text{F}] \quad (6)$$

$$\text{セル定数 } a \quad a = \frac{\varepsilon}{C} \quad [\text{m}^{-1}] \quad (7)$$

$$\text{真空の誘電率 } \varepsilon_0 \quad \varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \quad [\text{F/m}] \quad (8)$$

$$\text{比誘電率 } \varepsilon_r \quad \varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad [-] \quad (9)$$

$$\text{誘電率 } \varepsilon \quad \varepsilon = C \times a \quad [\text{F/m}] \quad (10)$$

$$\text{コンダクタンス } G \quad G = \frac{I}{E} \quad [\text{S}] \quad (11)$$

$$\text{導電率 } \sigma \quad \sigma = G \times a \quad [\text{S/m}] \quad (12)$$

$$\text{モル導電率 } \Lambda_0 \quad \Lambda_0 = \frac{\sigma}{C} \quad [\text{S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}] \quad (13)$$

### 3. 結果

周波数 $f$ が1017 Hzの時、電流振幅 $I_{p-p}$ は $2.7 \times 10^{-8} \text{ A}_{p-p}$ であった。位相 $\varphi_{rad}$ は $88^\circ$ であった。式(4)を用いてアドミタンス $Y$ を求めると $2.7 \times 10^{-7} \text{ S}$ であった。式(5)を用いてアドミタンス $Y$ と位相 $\varphi_{rad}$ からサセプタンス $B$ を求めると $2.7 \times 10^{-7} \text{ S}$ であった。式(6)を用いてサセプタンス $B$ 、角周波数 $\omega$ から静電容量 $C$ を求めると $4.2 \times 10^{-11} \text{ F}$ であった。式(9)を用いてクロロホルムの誘電率 $\varepsilon$ を求めると $4.3 \times 10^{-11} \text{ F/m}$ であった。式(7)を用いて静電容量 $C$ とクロロホルムの誘電率 $\varepsilon$ からセル定数 $a$ を求めると $a = 1.0 \text{ m}^{-1}$ であった。

図5に縦軸に電流 $I$ 、横軸に電位 $E$ をとったAl|8a + CHCl<sub>3</sub>(1.6 mmol/L)|Alのボルタモグラムを示す。電位10 Vの時、電流値3.3 nAであった。式(11)を用いてコンダクタンス $G$ を算出すると0.33 nSであった。コンダクタンス $G$ とセル定数 $a$ から式(12)を用いて溶液の導電率 $\sigma$ を算出すると0.33 nS/mであった。

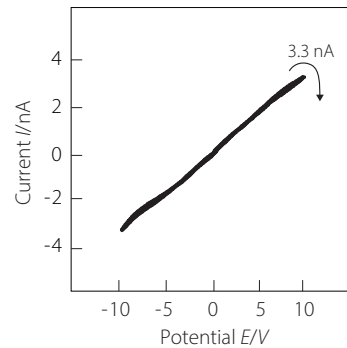


図5：Al|8a + CHCl<sub>3</sub>(1.6 mmol/L)|Alのボルタモグラム

図6に縦軸に電流 $I$ 、横軸に電位 $E$ をとったAl|TIPSペンタセン + CHCl<sub>3</sub>(0.44 mmol/L)|Alのボルタモグラムを示す。電位10 Vの時、電流値0.48 nAであった。式(11)を用いてコンダクタンス $G$ を算出すると0.48 nSであった。求めたコンダクタンス

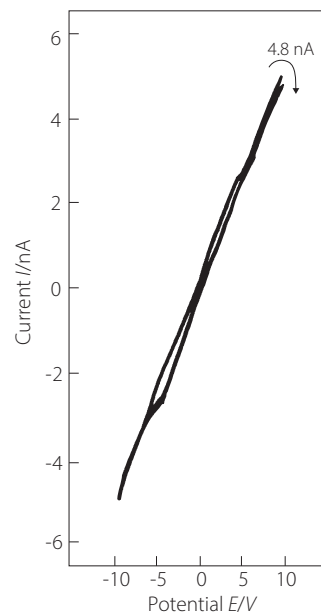


図6：Al|TIPSペンタセン + CHCl<sub>3</sub>(0.44 mmol/L)|Alのボルタモグラム

Gとセル定数aから式(12)を用いて溶液の導電率 $\sigma$ を算出すると0.48 nS/mであった。

ボルタモグラムは直線であった。

図7に縦軸に有機半導体のCHCl<sub>3</sub>溶液の導電率 $\sigma$ 、横軸に有機半導体のCHCl<sub>3</sub>溶液の濃度cをとった有機半導体のCHCl<sub>3</sub>溶液の導電率の濃度依存性を示す。グラフの傾きはモル導電率 $\Lambda_0$ を示している。

P3HTのモル導電率 $\Lambda_0$ は96 nS $\cdot$ m<sup>2</sup>/mol。6aのモル導電率 $\Lambda_0$ は2.3 nS $\cdot$ m<sup>2</sup>/mol。8aのモル導電率 $\Lambda_0$ は0.33 nS $\cdot$ m<sup>2</sup>/mol。4T、6T、TIPSペンタセンでは導電率と濃度は直線関係にならなかった。6Tの濃度 $0.2 \times 10^{-4}$  mol/Lにおける6Tのモル導電率 $\Lambda_0$ は9.2 nS $\cdot$ m<sup>2</sup>/mol。4Tの濃度 $0.2 \times 10^{-4}$  mol/Lにおける4Tのモル導電率 $\Lambda_0$ は6.7 nS $\cdot$ m<sup>2</sup>/mol。TIPSペンタセンの濃度 $2.0 \times 10^{-4}$  mol/LにおけるTIPSペンタセンのモル導電率 $\Lambda_0$ は1.4 nS $\cdot$ m<sup>2</sup>/molであった。

このように有機化合物は分子化合物であるにもかかわらず、イオン溶液と同様に濃度の増大とともに電気伝導が増大する傾向が見られた。これはそれぞれの有機化合物の半導体物性を反映しているものと考えられる。

しかしながら、有機化合物は溶液中では分子が自由に動き回っていると考えられるため、溶液中で分子同士のなんらかの電気的な接続があるために電気伝導が観察されていると思われる。この分子同士の電気的な接続は固体デバイスとして評価したときのスタッキングの状態と対応していると考えられる。溶液中では分子の運動は熱運動であるためここで観察される電気伝導はより分子の本質的な半導体物性を反映して

いると考えられる。

表1に有機半導体のモル導電率を示す。P3HTは高分子化合物なのでモノマーあたりのモル導電率も併せて示す。モル導電率を移動度で除した値をモル電荷密度として算出してみると、TIPS、P3HT、8aでは25～55なのに対して6aは3000と突出していることがわかる。分子内部の電荷密度が分子の種類によってそれほど差異がないとすれば、この差は分子間の電気的な接続、すなわちスタッキングの状態に左右されたものと考えられる。言い換えれば6aはスタッキングの状態にセンシティブな化合物と考えることもできる。

#### 4. 結論

溶液に溶解した有機化合物の導電率を測定することで、簡便迅速に有機化合物の半導体物性を評価できる。

溶液に溶解した有機化合物の導電率はスタッキングの影響を受けないため、より本質的な分子の半導体物性を反映している可能性がある。

溶液に溶解した有機化合物の導電率と、固体デバイスに組み上げて評価した有機化合物の移動度を比較することで有機化合物のスタッキングに対するセンシティブ性を評価することができる。

#### 引用文献

- 伊藤知之・佐々木優・本田千秋・立花和宏・仁科辰夫・大場好弘(2012). 有機エレクトロニクス用有機半導体を溶解した溶液の導電率と濃度の関係. 平成24年度化学系学協会東北大会講演予稿集. 日本化学会東北支部.
- 佐藤和昭・大場好弘・片桐洋史・廣瀬文彦・荒牧晋司・酒井良正・太田眞正・山口裕二(2009). アリール基を置換したチオフェンオリゴマーとOFET特性. 信学技報, Vol. 109, No. 16, 29-30.
- Sheraw, C. D., Jackson, T. N., Eaton, D. L., and Anthony, J. E. (2003). Functionalized pentacene active layer organic thin-film transistor. *Advance Materials*, Vol. 15, No. 23, 2009-2011.
- 石橋弘毅(1978). 溶剤便覧. 槇書店.
- Sirringhaus, H., Tessler, N., and Friend, R. H. (1998). Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers. *Science*, Vol. 280, No. 12, 1741-1744.

(受稿：2012年11月20日 受理：2012年12月6日)

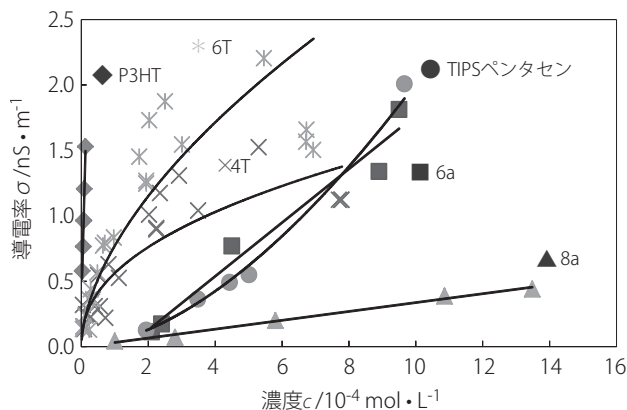


図7：有機半導体のCHCl<sub>3</sub>溶液の導電率の濃度依存性

表1：有機半導体のモル導電率

化合物名	溶液の色	分子量 M/g $\cdot$ mol <sup>-1</sup>	モル導電率 $\Lambda_0$ / nS $\cdot$ m <sup>2</sup> $\cdot$ mol <sup>-1</sup>	移動度 $\mu$ /cm <sup>2</sup> $\cdot$ V <sup>-1</sup> $\cdot$ sec <sup>-1</sup>	モル電荷密度 $\rho$ m/ $\mu$ C $\cdot$ mol <sup>-1</sup>	使用した質量 m/mg
TIPSペンタセン	青	609	1.40	0.401 (Sheraw et al., 2003)	35	2.64
P3HT	赤橙	64000	96.00	0.1 (Sirringhaus et al., 1998)	9600	3.21
P3HT (モノマーあたり)	赤橙	166	0.25	0.1	25	3.21
8a	赤褐	1034	0.33	0.06 (佐藤他, 2009)	55	6.06
6a	赤橙	870	2.30	0.007 (佐藤他, 2009)	3286	3.52
6T	オレンジ	1234	9.20			2.70
4T	黄	1070	6.70			2.63