

ジクロロ酢酸でドーピングしたポリアニリンとその電子デバイス応用

伊勢田 晃司*, 椿原 啓**

Dichloroacetic Acid Doping of Polyaniline and Its Application for Electronic Devices

Koji ISEDA*, Hiroshi TSUBAKIHARA**

Synopsis

Dichloroacetic acid was taken up as an acid with low degree of ionization which does not eat ITO away, and was used to study about the doping characteristics of polyaniline films. The degree of electrolytic dissociation of sulfuric acid is high, and it gives high electric conductivity to polyaniline by the doping. Electric conductivity becomes high with doping by dichloroacetic acid, and the value matches doping by sulfuric acid in high concentration. However, at low concentration, electric conductivity becomes low fairly with dichloroacetic acid doping compared with sulfuric acid. The anion of dichloroacetic acid is large compared with it of sulfuric acid, and what cannot permeate to a polyaniline film easily is considered to be the cause.

Moreover, I-V characteristics of an ITO/dichloroacetic-acid-doped pAn/Metal element were studied. In Au, a very stable OMU nature was formed. In In and Sn, some potential barriers were formed in pAn/In and the pAn/Sn interface and the unique I-V characteristic was shown.

Keywords: polyaniline, dichloroacetic acid doping, conductivity

1. 緒言

高分子材料のほとんどは、自由キャリアを持たない物質であり、電気絶縁材料として用いられてきた。しかし、1970年代後半から導電性を有する高分子に関する研究が飛躍的に進んだ。有機分子による新しい画期的な素子、デバイ

スを実現する糸口となる物質であると考えられ、導電性高分子は新素材の1つとして注目されている。しかし、絶縁性高分子と比べ一般的に不安定であり、現状ではその産業応用はまだ十分に進んでいるとは言えない。

ポリアニリン(pAn)は他の導電性高分子に比べ常温大気

*近畿大学大学院工業技術研究科

Graduate School of Industrial Technology, Kinki University

**近畿大学工学部電子情報工学科

Department of Electronic Engineering and Computer Science, School of Engineering, Kinki University

中での安定性に優れ、その取り扱いやすさが大きな特徴である。またその合成においても通常環境下で安定に反応を進めることができ、電解重合、化学酸化重合などにより容易に重合体を得ることができる。これらの重合体は一般に結晶性が高く溶媒に不溶であったが、分子間水素結合が少なく溶媒に可溶なポリアニリンが合成され¹⁾、任意のサイズ、寸法のフィルムがキャストにより作成可能となり、その基礎物性、応用研究が急速に進展し、その実用性²⁾は高く評価されている。イオン吸着能力にも優れているためポリアニリンを電極材料とした二次電池や電界コンデンサなどはすでに市販されており、導電性を利用した電磁波シールド材³⁾などの応用研究も進んでいる。また、電子デバイス材料としての研究開発も盛んで、ショットキダイオード⁴⁾、電界効果型トランジスタ⁵⁾などが試作、研究されている。また、近年ポリアニリンなどの π 電子共役系の強く発達した導電性高分子をキャリア注入層として構成したEL素子が高い発光効率を示す⁶⁾ことが明らかとなり注目を集めている。しかし、pAnには未だ不明な点が多く、応用研究の広がりのみならず、基礎的な面においても精力的に研究が進められている。

pAnは、高濃度の塩酸や硫酸などの電離度の高いプロトン酸に浸漬することで容易に高い導電率を得ることができる^{9,10)}。通常、導電性高分子が酸化剤あるいは還元剤を用いてキャリアを注入するのに対し、pAnは分子を構成する窒素原子にプロトンが付加することでバンドを構成する分子主鎖にホールを注入する。水素イオン濃度の高い溶液に浸漬すればするほど、プロトンの付加(ドーピング)が良好に進展することが経験的に知られているものの、ドーピングの過程の詳細、特に寸法を考慮した場合の浸漬ドーピングにおよぼすドーパント種の影響についてはほとんど解明されていない。

光電子デバイスなどではしばしば、透明電極(ITO)と共にpAnが使用される。ドーパントとして電離度の高い強酸を用いるとITO膜が侵食される。本研究では、ITOを侵食しない電離度の低い酸としてジクロロ酢酸をとりあげ、ジクロロ酢酸によるpAnのドーピング特性について検討し、強酸である硫酸によるドーピングと比較しながらpAnのプロトン酸ドーピング機構について考察した。またITO/pAn/Metalを構成したときの素子のI-V特性についても検討した。

2. 実験

1-メチル-2-ピロリドン (NMP) 溶液(和光純薬)100mlにpAn粉末(日東電工(株)アニリド)を2g加え24時間攪拌、十分に溶解した後、これを濾過しpAnのNMP溶液を得た。石英ガラス上に薄くキャストし、60°Cで乾燥させ

可視紫外吸収測定試料とした。赤外吸収測定試料は、ガラス板上に均一にキャストし、60°Cのプレート上で乾燥後、脱イオン水中で剥離し、ホルダに貼り付け常温で乾燥させた。X線回折測定試料、重量測定試料、導電率測定試料はpAnのNMP溶液を乾燥後の膜厚が約100 μ m程度になるようにガラスシャーレに入れ、60°Cのプレート上で乾燥させた後、脱イオン水中でシャーレから剥離し、常温で乾燥した。重量測定試料は、約0.1g程度、平行方向導電率測定試料は幅0.2cm、長さ2cm程度、垂直方向導電率測定試料は一辺1cmの正方形、X線回折測定試料は、一辺2.5cmの正方形にそれぞれ切り取り試料を得た。同じ水素イオン濃度(pH=3.21、2.74、2.36、2.08、1.78、1.50、1.24、1.01、0.90、0.72)の硫酸(H_2SO_4 ;分子量98)とジクロロ酢酸($Cl_2CHCOOH$;分子量128)を調整した。溶液のpHは、pHメータ(IWAKI ASAHI TECHNO GLASS)によって確認した。水素イオン濃度の最も低い溶液に試料を20時間浸漬し測定後、順次溶液の水素イオン濃度を高めながら浸漬と測定を繰り返した。

可視紫外吸収分光特性は、可視紫外分光光度計(島津製作所(株),UV-3100PC)、赤外吸収分光特性は、赤外分光光度計(日本分光(株),IR-810)、X線回折測定は、X線回折装置(理学電機(株)製,RINT2500)、重量測定は電子天秤(YMC,JPN-200W)を用いて測定した。導電率は試料に金電極を真空蒸着した後、膜面に平行方向に測定する場合は四端子法で、また垂直方向に測定する場合は二端子法で求めた。

ITO/pAn/Metal素子については、面積抵抗率10 Ω のITOガラスを10 \times 40mmに切断し基板とした。塩酸水溶液(35~37%・特級、和光純薬)と塩化第2鉄水溶液(40%塩化鉄(III)、和光純薬)を等量混合した酸をエッチング液とし、エッチング処理を施したITOガラス基板上にpAnのNMP溶液を塗布、60°Cで乾燥し、3~5 μ m程度のpAn膜を形成した。次にそれを、種々の水素イオン濃度のジクロロ酢酸水溶液を用い20時間浸漬した。浸漬処理した試料は、真空度1 \times 10⁻⁵Torrの下で金属電極を蒸着した。このように作成したITO/pAn/Metal3層構造素子のI-Vおよびインピーダンス測定を行った。

I-V特性は印加電圧 \pm 0.5Vの範囲で測定した。交流インピーダンス測定はインピーダンスアナライザ(横河ヒューレットパッカード4192A)により測定周波数10~10⁷Hzの範囲で測定した。

3. 結果および検討

3-1 プロトン酸によるドーピング機構

3-1-1 吸収分光特性

Fig.1 に種々の水素イオン濃度の硫酸及びジクロロ酢酸

水溶液に浸漬した pAn の可視紫外吸収分光特性を示す。浸漬する前の pAn においては、キノンジイミン π 電子の励起による 2eV の吸収ピーク、またベンゼンジアミン π 電子の励起による 3.9eV の吸収ピークが見られる。浸漬する硫酸の水素イオン濃度を高めていくと、pH=3.21 以上の水素イオン濃度で 2eV の吸収ピークが消滅、4eV の吸収ピークの減少が見られた。pH=2.74 より 1.3eV、3eV に新たにポーラロンバンド形成に伴う吸収ピークが生成し、0.75eV に自由キャリアの生成を示す吸収ピークが現れた。

一方ジクロロ酢酸浸漬では、pH=2.36 以上の水素イオン濃度で 2eV の吸収ピークが消滅、4eV の吸収ピークの減少が認められた。pH=2.08 より 1.3eV、3eV に新たにポーラロンバンド形成に伴う吸収ピークが生成し、0.75eV に自由キャリアの生成を示す吸収ピークが発現した。硫酸浸漬と同じ特性を示すものの、その進行具合は高水素イオン濃度側にずれることが確認できた。

Fig.2、3 に種々の水素イオン濃度の硫酸及びジクロロ酢酸水溶液に浸漬した pAn の赤外吸収分光特性を示す。浸漬する水素イオンの上昇と共にスペクトルの全領域にわたって吸収が高くなる。プロトン付加により pAn 分子内で分極が起こり易くなるためである。硫酸浸漬では、pH=2.74 以上の水素イオン濃度で 1150 cm^{-1} 近傍の水素イオン吸着によって形成される吸収ピーク、またフリーキャリア生成による高周波領域でのバックグラウンドの生成、成長が見られる。ジクロロ酢酸浸漬においても pH=2.08 以上の水素イオン濃度で 1150 cm^{-1} 近傍の水素イオン吸着による吸収ピーク、フリーキャリア生成による高周波領域でのバックグラウンドの生成、成長が見られ、可視紫外分光吸収特性の結果同様、硫酸浸漬に比べジクロロ酢酸浸漬の成長は遅いが、pH=1.78 以上の濃度ではその差は見られなくなった。

硫酸およびジクロロ酢酸浸漬した pAn の 3000 cm^{-1} における吸収強度を Fig.2 および Fig.3 より求めた。結果を Fig.4 に示す。3000 cm^{-1} の吸収強度は、すでに述べたように分子鎖内中に形成されたキャリアの濃度に対応する値と考えられる。どちらも pH=3.21 ではその値は小さくキャリアの生成は認められないが、硫酸浸漬 pH=2.74 でキャリア生成が見られ、ジクロロ酢酸浸漬 pAn においては pH=2.36 でキャリア生成が見られた。pH=1.78 までの水素イオン濃度では硫酸浸漬でのキャリア生成がジクロロ酢酸浸漬より多いことが確認できる。しかし、pH=1.5 以上の水素イオン濃度ではジクロロ酢酸浸漬の方が吸収強度が高くなっている。

これらの可視紫外、赤外吸収分光特性の結果からジクロロ酢酸ドーピングでは、硫酸ドーピングに比べ低濃度ではキャリア生成量も少ないが、pH=1.5 以上の高濃度ではそ

の差はなくなり同じぐらい導電化が進むと考えられる。

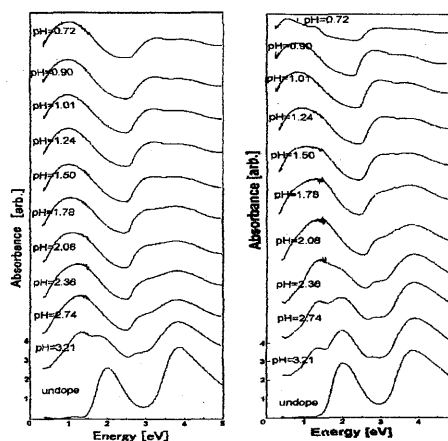


Fig.1 硫酸(左)及びジクロロ酢酸(右)浸漬した pAn の可視紫外吸収分光特性

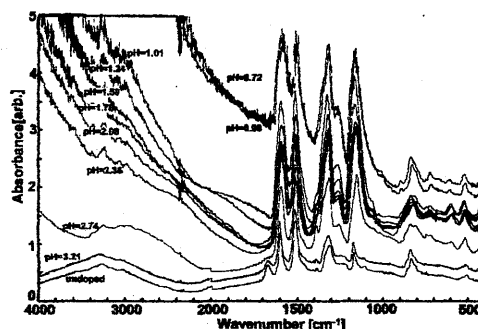


Fig.2 硫酸浸漬した pAn の赤外吸収分光特性

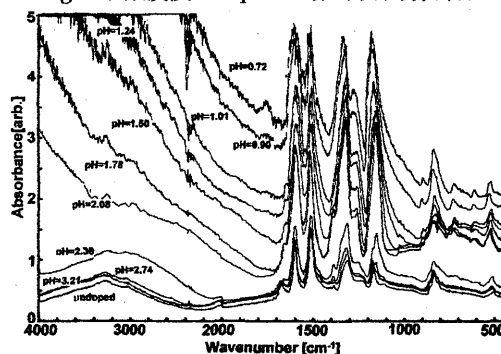


Fig.3 ジクロロ酢酸浸漬した pAn の赤外吸収分光特性

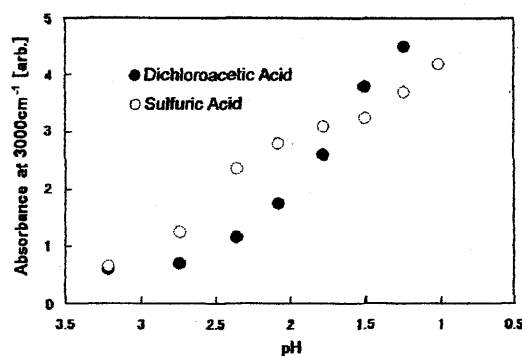


Fig.4 3000 cm^{-1} における吸収強度

3-1-2 重量測定

pAn 試料を水素イオン濃度の低い溶液から順次浸漬し、試料重量を測定した。硫酸およびジクロロ酢酸水溶液を用い、室温で20時間浸漬した。結果をFig.5に示す。縦軸は、浸漬する前の重量を1として規格化してある。

硫酸浸漬では、pH2.4以上の水素イオン濃度で徐々に重量の増加が見られ、pH0.72では約1.16倍となった。それに対し、ジクロロ酢酸浸漬ではpH1.78までは重量の増加はほとんど認められない。しかし、pH1.5を超えると急激に重量は増加し、pH0.72で当初の約1.68倍までに達した。浸漬に伴う重量の増加は負イオンの膜中への侵入に依存すると考えてよい。

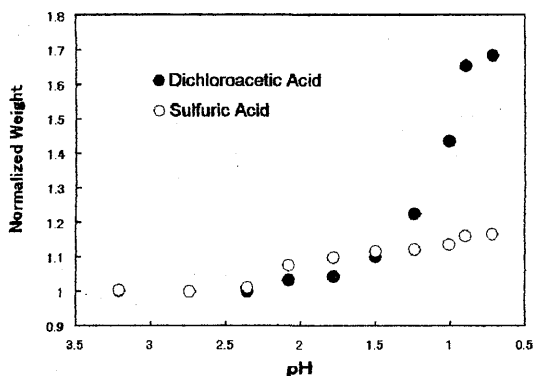


Fig.5 重量変化

研究に用いたpAnはEBであり含有する窒素原子はアミンおよびイミン状態のものがほぼ半数ずつ存在している。ドーピングとは、イミン窒素にプロトンが付加することであり、すべてのイミン窒素にプロトンが付加した場合を完全ドーピングと呼んでいる。ドーピングにおいては、負イオンも膜内に侵入する。ポリアニリン 1g を完全ドーピングするためには硫酸では 1.08g、ジクロロ酢酸では 2.83g 必要と計算される。増加重量を完全ドーピングに必要な負イオン重量で除した値を負イオン侵入割合とし、Fig.5 を再プロットすると Fig.6 となる。

pH=3.21~1.78 では多量の硫酸イオンの侵入が認められるのに対し、ジクロロ酢酸イオンはほとんど侵入しない。pH=1.5以上の水素イオン濃度ではジクロロ酢酸イオンのpAn膜内への侵入が確認でき、pH=0.9を超えるとほとんど同じ程度の侵入量になった。分子寸法の小さな分子ほど高分子膜中へ侵入しやすいと考えられる。ある種の高分子膜は気体分子の選択透過膜として利用されており、分子寸法の違いによる膜中透過速度の違いを利用している¹⁰⁾。プロトン酸水溶液は、小さなプロトンと大きな負イオンで構成されており、通常では大きな負イオンはpAn膜中に容易には侵入できないと推定される。pAn膜をドーピングすると膜

体積は増大し、脱ドーピングすると体積は減少することを利用して、アクチュエータを構成する研究が進められている¹²⁾¹³⁾。pAn分子鎖にプロトンが付加し、その反発力で分子鎖間隔が拡大し(Fig.8)、負イオンが侵入するためと考えられる。これらの研究成果を参考とし、プロトン酸浸漬に伴う重量増加過程を以下のように推論した。プロトン酸溶液中にpAn試料を浸漬すると、試料表面のpAn分子鎖にプロトンが付加される。プロトンは、その寸法が小さいため容易に膜中に侵入することができるが、負イオンとの引力相互作用のため単独では膜中深くまでは侵入できない。溶液の水素イオン濃度が高くなるとpAn分子鎖に付加されるプロトンの数も増加し、その反発力で分子鎖間隔を拡大し、さらに負イオンも膜中深くまで侵入することができる。Fig.6に示すように負イオンの侵入は、分光特性でも確認できるドーピング(Fig.4)よりも遅れており、また負イオン寸法が硫酸よりも大きいジクロロ酢酸において侵入しにくいのは以上のような負イオン侵入過程となるからであろうと考えられる。しかし、pH=0.9より水素イオンの高い領域では、付加する水素イオン量が多く分子鎖間の拡大はさらに大きくなり、ジクロロ酢酸イオンも容易に透過できるようになったと考えられる。負イオン侵入量は硫酸浸漬試料とほとんど同じであり、またそのことが可視紫外、赤外吸収分光特性にも反映しているといえる。

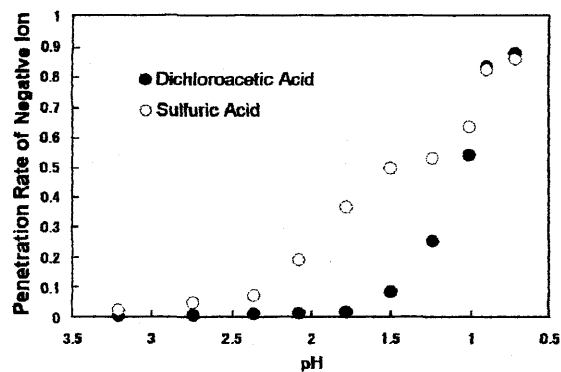


Fig.6 負イオン侵入割合

3-1-3 X線回折スペクトル

種々の濃度の硫酸およびジクロロ酢酸水溶液に浸漬したpAnの広角X線回折スペクトルをFig.7に示す。未ドーピング時には $2\theta = 19.5^\circ$ 付近に非晶質な回折パターンを示すのみである。硫酸浸漬pAnでは、低濃度領域のpH=2.08より $2\theta = 26^\circ$ 付近に新たな回折ピークが生じ始め、浸漬する硫酸水溶液の水素イオン濃度を上昇させるにつれて回折ピークは成長した。

ジクロロ酢酸浸漬pAnでは、pH=2.08までは変化は見られないが、pH=1.24を超えると硫酸浸漬pAn同様 $2\theta = 26^\circ$ 付近に新たなピークが生じた。プロトン酸浸漬した

pAnが結晶化するためには、プロトン付加したpAn分子鎖相互の反発力とpAn分子鎖と負イオンとの引力相互作用の存在が必要である。pH=2.08の硫酸浸漬試料のX線回折スペクトルと、pH=1.24のジクロロ酢酸浸漬試料のX線回折スペクトルが似ているのは、Fig.6においてそれらの試料における負イオン侵入割合がほぼ等しいことと一致している。

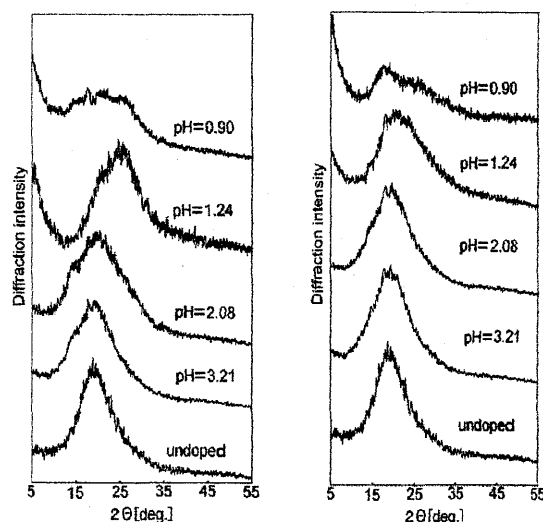


Fig.7 硫酸(左)及びジクロロ酢酸(右)浸漬したpAnのX線回折スペクトル

3-1-4 導電率

Fig.8, 9に種々の水素イオン濃度のジクロロ酢酸および硫酸水溶液に浸漬したpAnの膜面に平行方向および垂直方向導電率を示す。

Fig.8で明らかかなように、pH=0.72においてジクロロ酢酸浸漬、硫酸浸漬試料とも60S/cmという高い導電率を示した。ITOを侵食しない弱酸であるジクロロ酢酸を用いても高い導電率を得ることができることが判った。しかし、pH=1.24より低い水素イオン濃度領域では硫酸浸漬試料の方がジクロロ酢酸浸漬のそれよりも導電率が高く、吸収分光特性、重量測定において見られた傾向と一致した。結晶化による導電性への影響は、必ずしも明らかではないがpAn試料の導電率に対しては分子鎖のドーピングの程度が強く影響していると推定できる。分子鎖間伝導は、負イオンを介して生じるとの考え¹⁴⁾もあり、分子鎖がドーピングされ鎖内電導が容易になれば鎖間電導も促進されるのかもしれない。本実験結果から、これらの電導の内どちらが支配的な要因となったかは明らかではない。

また、ジクロロ酢酸および硫酸浸漬試料両方においても垂直方向導電率は平行方向導電率に比べその値が5桁程度小さくなっている。長時間(3日間程度)かけて徐々にキャスト製膜したpAn膜は分子鎖の方向が膜面に対して平行に

伸びた構造を持つと考えられる。鎖内電導は1次元バンド内導電であり、鎖間電導はポテンシャル障壁を越えるもしくは通過するキャリアの伝導であることを考えれば、鎖間電導は鎖内電導に比べきわめて低い導電率を持つと予想できる。

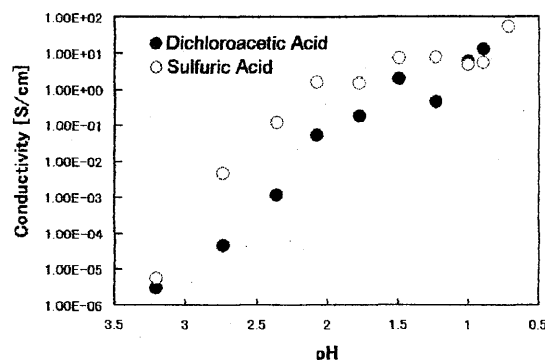


Fig.8 膜面に平行方向導電率

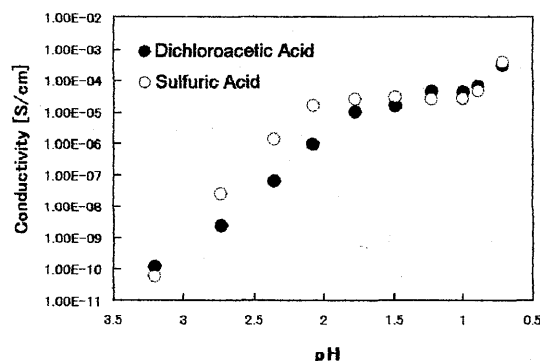


Fig.9 膜面に垂直方向導電率

3-2 ITO/pAn/Metal 3層構造素子

3-2-1 未ドーピングpAn

Fig.10にITO/pAn/Metalの3層構造素子として金属電極にAu, In, Snを用いた場合に得られたI-V特性を示す。第1象現は、金属側を負極、ITO側を正極として表現している。

Au電極を用いた場合は、I-V特性は直線となりITO/pAn界面、pAn/Au界面ともオーム性の接触が形成されていることがわかった。ITO, Au, pAnの仕事関数はそれぞれ4.8¹⁵⁾、4.58¹⁶⁾、4.74eV¹⁷⁾程度と見積もられており、その値が近いことからオーム性の接触が形成されたものと考えられる。それゆえ、I-V特性の勾配から求められる導電率 1.5×10^{-10} S/cmはドーピングしていないpAnの導電率を表現していると考えてよい。

In, Snを金属電極とした場合、第3象現では電流が流れず、第1象現においてのみ電流が流れた。このことは、金属電極を負極、ITOを正極としたときに電子が金属側からpAnを通してITO電極側に流れること、また逆方向に

は電流が流れにくいことを意味している。In, Sn それぞれの仕事関数が 4.12eV 、 4.11eV であることから考え、pAn/In, pAn/Sn 界面においてはショットキ障壁が形成されたと考えられる。In, および Sn 電極の場合、順方向 I-V 特性はほぼ原点を通る直線となっている。このとき順方向導電率は pAn の導電率を表現し Au 電極と同等の値になると推定される。しかし、実験結果では、Au 電極の場合と比べ若干導電率の低下が認められる。真空蒸着での In, Sn と pAn 電気的接触の違いあるいは、Au に比べ酸化し易い為接合部で電気抵抗が形成されたかもしれない。

3層構造素子の誘電率の周波数特性を Fig.11 に示す。およそ 10^6Hz 近傍まで平坦な誘電率を持ちその値はほぼ $1.1 \times 10^5\text{F/m}$ となった。一般の高分子(比誘電率 $2 \sim 10$)¹⁸ に比べ比誘電率 12 となり、比較的高い値を示した。 10^6Hz 以上の周波数では誘電率の低下が見られた。この周波数領域における誘電分散は一般に配向分極によると考えられている¹⁹。pAn を構成する 6 員環と電気陰性度の高い窒素原子との分極によると推定される。Fig.12 に位相角(電圧を基準とした電流位相角)の周波数特性を示す。未ドープ pAn は $1.5 \times 10^{-10}\text{S/cm}$ の導電率を形成するわずかのキャリアが存在するため低周波ではわずかに導電性が現れ、位相角が減少する。また 10^6Hz 以上の高周波でも配向分極による誘電分散により位相角が減少する。

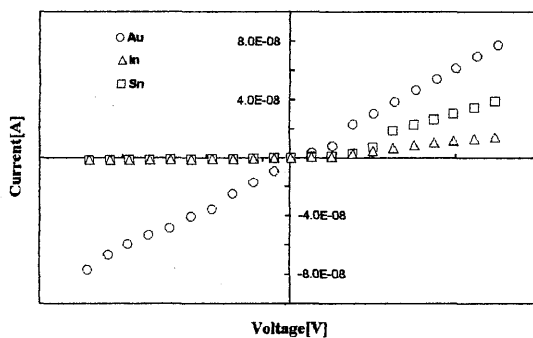


Fig.10 ITO/pAn/Metal の I-V 特性

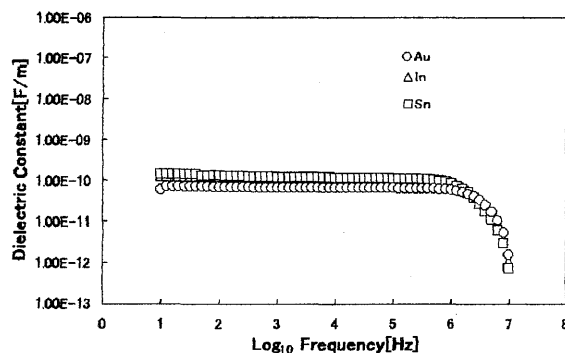


Fig.11 ITO/pAn/Metal の誘電率の周波数特性

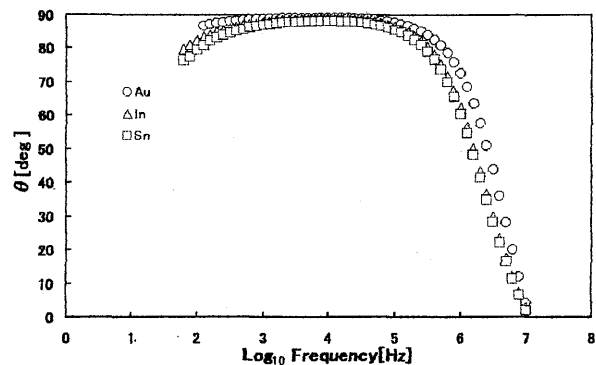


Fig.12 ITO/pAn/Metal の電流位相の周波数特性

3-2-2 ジクロロ酢酸ドープ pAn

Fig.13~20 に 3 層構造素子 ITO/pAn/Metal の I-V 特性および電流位相の周波数特性を示す。Au 電極ではその I-V 特性(Fig.13)は未ドープの場合と同様直線となり全ドーピング領域を通じてオーミック接触を形成することがわかった。ドーパントとして用いているジクロロ酢酸の pH を高めるのに伴い、電流値は増大する。ドーピングに伴い pAn の導電率が上昇したからである。電流位相の周波数特性(Fig.14)から低濃度ドープ(pH=3.21, 2.74)では、 10^5Hz 近傍に位相角のピークを形成した。 10^6Hz 以上における位相角の減少が誘電分散によるものであることは、未ドープ試料の場合と同様である。低周波側では位相角がほぼ 0° となり試料は導電的なふるまいを示した。低濃度でドープした pAn 中には少数の動きの遅いキャリアが形成されていると考えられる。これらのキャリアは低周波領域では電極から電極へ移動できるものの高周波領域ではそのホッピング運動は振動的となり、電極に到達することなく分極を形成するのみとなる。このようなホッピング運動が 10^5Hz 近傍にある容量的な特性を形成する。水素イオン濃度が上昇するに従い pAn 中のキャリア濃度は高く、かつ移動しやすくなり、測定した全周波数領域において導電的なふるまいを示すようになる。

pAn を低濃度(pH=3.21~1.78)でドープし、In を電極としたときの I-V 特性を Fig.15 に示す。未ドープ時のショットキ特性ではなく、順方向、逆方向とも良く似た非線形な I-V 曲線となった。ドープ試料では仕事関数の違いよりはむしろ pAn/In 界面に形成されるバリアがその I-V 特性に大きく影響すると考えられる。電圧印加に伴い実効的にバリアが低下し導電率が増加することからこのバリアは、放物線状のクーロン障壁を形成していると考えられる。高濃度(pH=1.5 以上)でのドープ試料における I-V 特性(Fig.16)では、原点を通る直線となり、Au 電極を使用した場合とほぼ同じ導電率を示した。pAn を高濃度でドープすることによってみかけ上 pAn/In 界面に形成されたバリアが消滅

している。電流位相の周波数特性(Fig.17)では、pH=3.21、pH=2.74においては低周波側と高周波側とに2つのピークを示した。高周波側のピークは先ほどの Au 電極の場合と同様でホッピング運動および帯電した分子鎖の振動運動による分極によるものである。また、低周波側のピークは pAn/In 界面において形成されたバリアによるものと考えられる。ドーパントの水素イオン濃度を増加させると Au 電極の場合と同様、高周波側の成分は消滅し、低周波側のピークは高周波側にシフトした。pH=1.24 を超えるとこのピークも消滅し全周波数領域において導電的となった。高濃度領域では、pAn/In 界面で形成されたバリアも消滅しているがその原因は明らかではない。

低濃度(pH=3.21~1.78)で pAn をドーブし、Sn を電極としたときの I-V 特性を Fig.18 に示す。第1象現に比べ第3象現で若干電流が流れにくくなっており、In と比べ仕事関数の違いによる影響が現れている。この傾向は、高濃度領域(Fig.19)においてもみられ、pH=1.24 まで非線形な I-V 特性となった。実験条件上最も高い水素イオン濃度である pH=0.72 において初めてオーム性の I-V 特性を示した。電流位相の周波数特性(Fig.20)において、高周波側に生じるピークは In 電極を用いた場合と同様のふるまいを示した。低周波側でのピークは pAn/In 界面に生じたと同様、pAn/Sn 界面にもバリアが形成されたものと考えられる。しかしこのバリアは、pAn/In の場合よりも強固であり、高濃度ドーブでも壊れにくいことが判った。

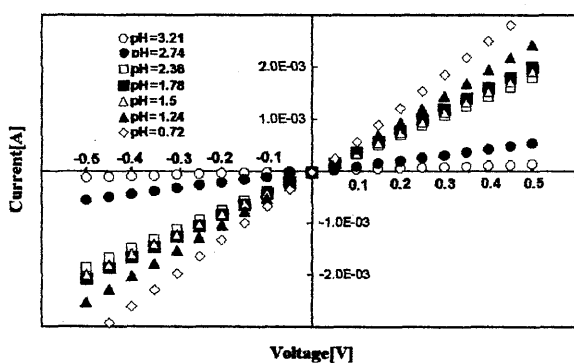


Fig.13 ITO/pAn/Au の I-V 特性

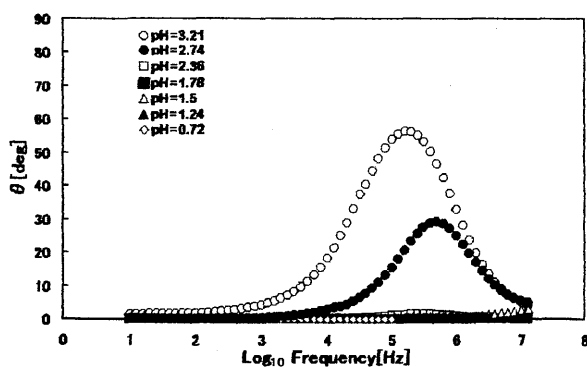


Fig.14 ITO/pAn/Au の電流位相の周波数特性

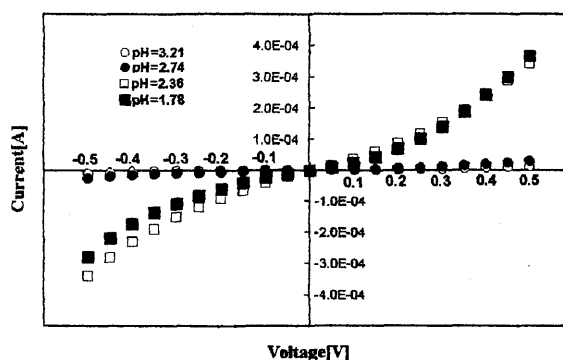


Fig.15 低濃度ドーブ時の ITO/pAn/In の I-V 特性

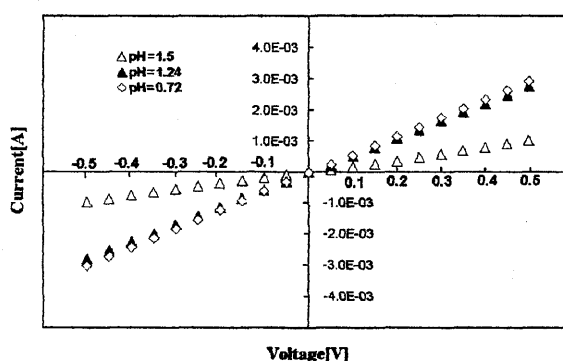


Fig.16 高濃度ドーブ時の ITO/pAn/In の I-V 特性

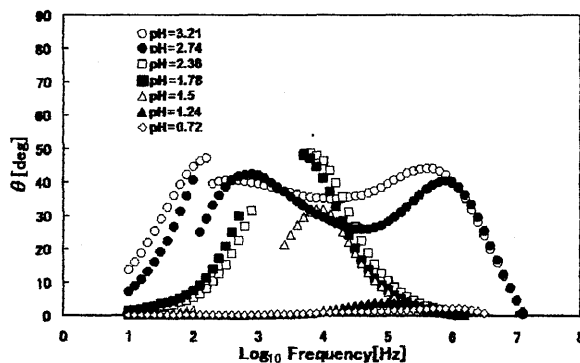


Fig.17 ITO/pAn/In の電流位相の周波数特性

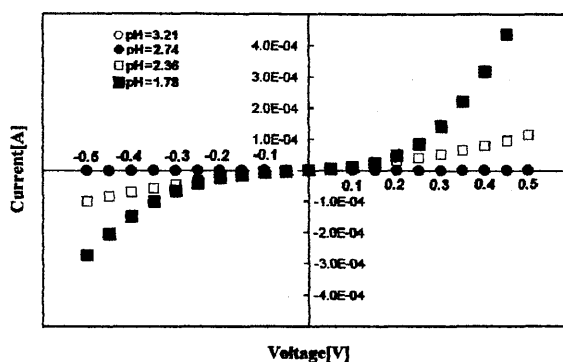


Fig.18 低濃度ドーブ時の ITO/pAn/Sn の I-V 特性

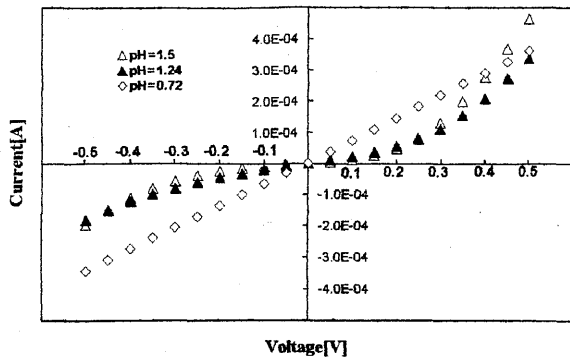


Fig.19 高濃度ドーブ時の ITO/pAn/Sn の I-V 特性

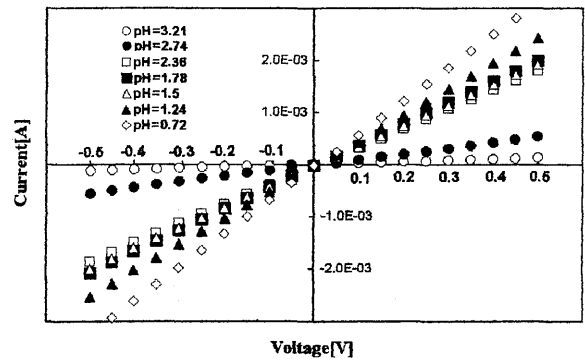


Fig.21 ITO/pAn/Au の I-V 特性 (24 時間後)

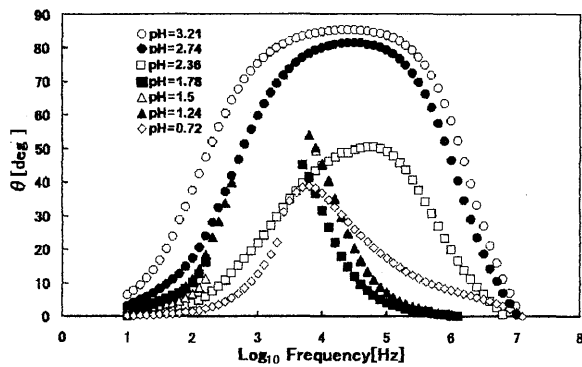


Fig.20 ITO/pAn/Sn の電流位相の周波数特性

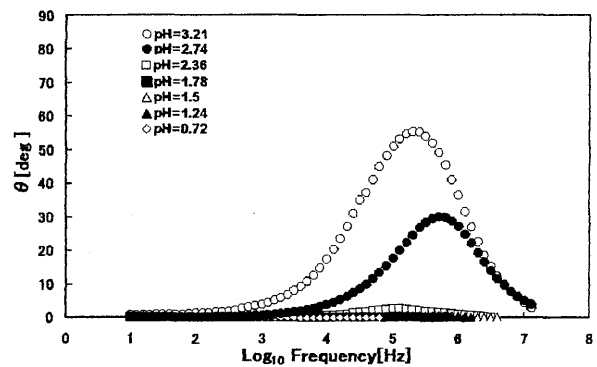


Fig.22 ITO/pAn/Au の電流位相の周波数特性 (24 時間後)

3-2-3 経時効果

3-2-2 で使用した試料を電極蒸着 24 時間後に再び測定した。I-V 特性および電流位相の周波数特性の結果を Fig.21 ~28 に示す。

Au 電極の場合は、I-V 特性(Fig.21)および電流位相の周波数特性(Fig.22)に変化は見られなかった。Au 電極を使用した場合、その特性は非常に安定していることがわかる。

In 電極では、pAn を低濃度でドーブした場合の I-V 特性(Fig.23)は非線形のまま変化はなかった。また pAn を高濃度でドーブした場合の I-V 特性(Fig.24)も、オーミック性のもので変化しておらず電流値にも変化は見られなかった。電流位相の周波数特性(Fig.25)でも変化は示さなかった。

しかし Sn 電極では、I-V 特性(Fig.26、27)において pH=0.74 以外の濃度で電流値が大きく減少した。電流位相の周波数特性(Fig.28)から、高周波領域はほとんど変化せず、低周波領域においてピークが大きく成長していることから、pAn/Sn 界面のバリア性が時間の経過に伴って高くなったものと考えられる。ITO/pAn/In では 24 時間後もほとんど変化せず、ITO/pAn/Sn の場合においてのみ大きな経時変化が見られたのは、ドーパントとして用いているジクロロ酢酸との反応性の違いであろうと推察されるが、バリアを構成している物質については未だ同定されていない。

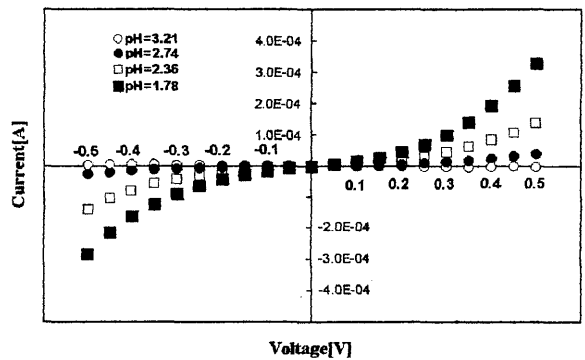


Fig.23 低濃度ドーブ時の ITO/pAn/In の I-V 特性 (24 時間後)

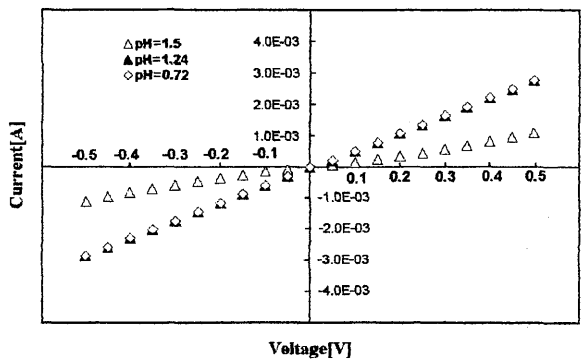


Fig.24 高濃度ドーブ時の ITO/pAn/In の I-V 特性 (24 時間後)

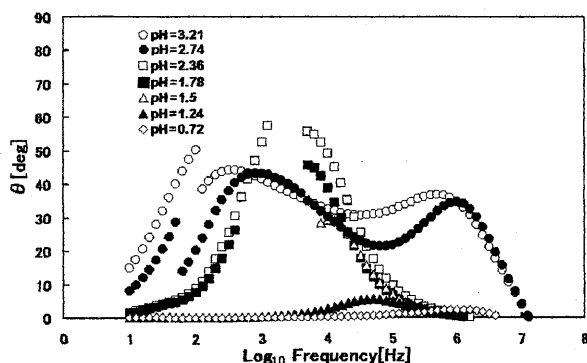


Fig.25 ITO/pAn/In の電流位相の周波数特性 (24 時間後)

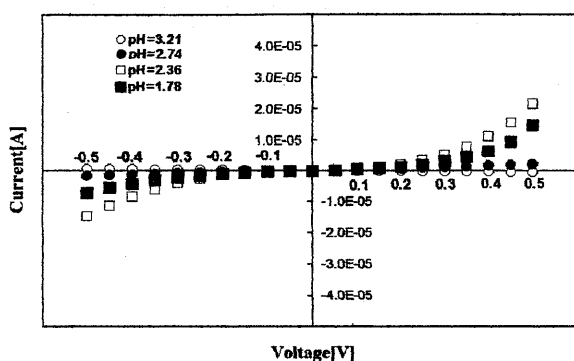


Fig.26 低濃度ドーブ時の ITO/pAn/Sn の I-V 特性 (24 時間後)

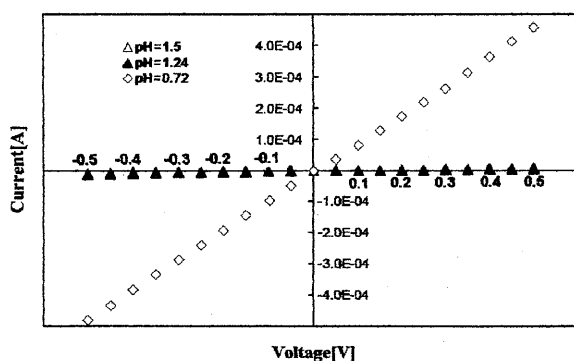


Fig.27 高濃度ドーブ時の ITO/pAn/Sn の I-V 特性 (24 時間後)

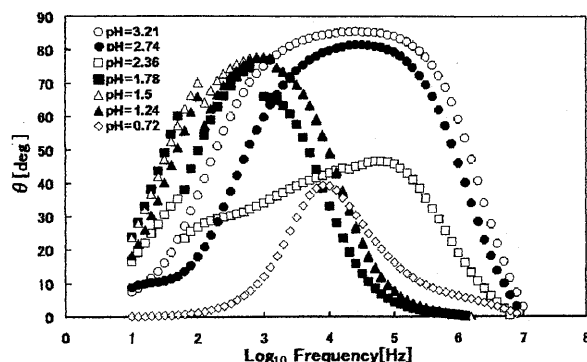


Fig.28 ITO/pAn/Sn の電流位相の周波数特性 (24 時間後)

4. 結言

同一水素イオン濃度の硫酸及びジクロロ酢酸によるドーピングの度合いを比較検討し、またジクロロ酢酸を用いて pAn をドーブし ITO/pAn/Metal 素子の特性を測定、考察した結果以下の結論を得た。

- 1) pAn のプロトン酸浸漬ドーピングにおいては、同一水素イオン濃度のプロトン酸溶液であっても負イオンの寸法によってそのドーピング過程に違いが生じる。
- 2) ドーピングは、(a)表面 pAn 分子鎖へのプロトン付加(b)分子鎖間拡張(c)負イオン侵入の手順で進行する。
- 3) ドーピングのし易さは、分子鎖間拡張の程度に依る。低水素イオン濃度では、不十分な鎖間拡張のため負イオンの小さなプロトン酸ほどドーブし易くなる。高濃度では、鎖間の拡がりが大きく負イオン寸法に依らず、高いドーピング割合が得られる。
- 4) ITO を侵食しないジクロロ酢酸を用いても高濃度領域 (pH=1.01) では、硫酸に匹敵する導電率が得られることが判った。
- 5) 平行方向導電率と垂直方向導電率に 5 桁程度の差が生じるのは、分子鎖が膜面と平行な構造をとるためである。
- 6) 未ドーブ時の ITO/pAn/Metal 素子において pAn/Au 界面はオーミック、pAn/In および pAn/Sn 界面ではショットキ接触が形成されることが判った。
- 7) ドーブした ITO/pAn/Au 構造ではきわめて安定なオーム性素子を形成することができる。
- 8) ドーブした ITO/pAn/In 構造では、仕事関数の違いによるショットキ性は認められず低濃度領域では非線形、高濃度領域では線形の I-V 特性を示した。pAn/In 界面で形成されたバリアが原因と考えられ、高濃度領域ではバリアが破壊、消滅する。
- 9) ドーブした ITO/pAn/Sn 構造では若干のショットキ性を示すものの、pAn/In 界面同様、pAn/Sn 界面に形成されたバリアにより非線形な I-V 特性となる。形成されるバリアは、In に比べ強固であり高濃度ドーブでも壊れにくく、時間が経つとこのバリアはより大きくなる。

参考文献

- 1) 阿部正男, 大谷彰, 樋口浩之, 江副実, 秋月伸也, 中本啓次, 望月恵子, 公開特許公報, 平 3-28229(1992).
- 2) E.M.Genies, P.Hany, and C.Santier, *J.Appl.Electrochem.*, 18, 751 (1988).
- 3) V.G.Kulkarni, W.R.Mathew, J.C.Campbell, C.J.Dinkins, and P.J.Durbin, *49th ANTEC Conference Proceedings, Society of Plastic Engineers and Plastic Engineering, Montreal, Canada, May. 5-9, 663 (1991).*

- 4) J.Joo and A.J.Epstein, *Appl.Phys.Lett.*, 65, 2278 (1994).
- 5) T.Makela, S.Pienimaa, T.Taka, S.Jussila and H.Isotalo, *Synth.Met.*, 85, 1335 (1997).
- 6) S.S.Pandy, S.C.K. Misra, B.D.Malotra and S.Chadra, *J.Appl.Polym.Sci.*, 44, 911 (1992).
- 7) S.Chao and M.S.Wrighton, *J.Am.Chem.Soc.*, 109, 6627 (1987).
- 8) D.B.Romero, M.Schaer, L.Zuppiroli, *Appl.Phys.Lett.*, 67, 1659 (1995).
- 9) 椿原啓, 島川友徳, 林光澤, *高分子論文集*, Vol.56, No.11, pp.746-748 (Nov.,1999).
- 10) 椿原啓, 橋本秀之, 小西健一, *電子情報通信学会論文誌*, Vol.J81-C-I, No.11 pp.886-888 (1998).
- 11) 仲川勤, *表面*, Vol.11, No.6, pp.354-362 (1973).
- 12) 金藤敬一, *高分子加工*, 45 卷, 4 号, pp.160-165 (1996).
- 13) 金藤敬一, 金子昌充, 高嶋授, *応用物理*, 第65卷, 第8号, pp.803-810 (1996).
- 14) 高分子学会編, 「電子機能材料」, pp.195-198, 共立出版 (1992).
- 15) 中西巨樹, 姜顯旭, 岡本徹也, 谷口洋二, 多田和也, 小野田光宣, 中山博史, *信学技報*, OME98-70 (1998).
- 16) Herbert B. Michaelson, *Journal of Applied Phys.*, vol.21, pp.536-540 (1950).
- 17) L.T.Sein Jr, T.Duong, A.Major, S.Kolla, Y.Wei, S.A.Jansen, *J.Mol.Str.(Theochem)*, 498, 37 (2000).
- 18) 高分子学会 高分子辞典編集委員会編集, 「新版 高分子辞典」, pp.466, 朝倉書店 (1998).
- 19) 高分子学会編, 「電子機能材料」, pp.66-68, 共立出版 (1992).