〔原 著 論 文〕

導電性高分子ナノファイバーのコンポジットフィルムを用いた
pn 接合ダイオードの温度特性

森田 淳^{*1}・八木 杜仁^{*1}・後藤 嵩典^{*1}
兼橋 真二^{*1}・下村 武史^{*1}

(受付 2017 年 6 月 2 日・審査終了 2017 年 8 月 19 日)

(早期公開 2017 年 10 月 11 日・DOI:10.1295/koron.2017-0045)

要 旨 汎用高分子として PMMA を用い、p 型、n 型それぞれのナノファイバーコンポジットフィルムを接合した相補型デバイス (有機 pn 接合ダイオード) を作製し、温度依存性を評価した。作製した有機 pn 接合ダイオードは整流性を確認することができたが、温度の低下にともなって、電流値が小さくなり、理想係数が増加する傾向がみられた。また、作製した pn 接合ダイオードの逆飽和電流の温度依存性より求めたエネルギーバンドギャップは、負の電圧領域におけるリーク電流の影響と、n 型のキャリア不足を補うための大量のドーピングによる、不純物準位の影響を受け、非常に小さい値となった。フレキシブル基板を用いた場合でも、この有機 pn 接合構造は整流性を発現したが、曲げた状態では整流性が失われる結果となった。

1 結 言

近年、IoT デバイスを代表とした、曲げられる、着られるといったフレキシブルデバイスの拡大を背景として、ポストシリコンとなりうる有機半導体材料の開発が注目を集めている。というのも、有機材料は、無機材料に比べ、導電率、耐環境安定性などの点では劣るものの、環境面、簡易な製造工程に有利な特徴をもち、フレキシブルデバイスへの応用の可能性も有しているためである^{1),2)}。このため、有機材料の性能向上は今後のエレクトロニクス技術の発展のためにも不可欠であり、さらなる進展が期待されている。

現在、ペンタセンやルブレナなど低分子有機半導体薄膜ではアモルファスシリコンに匹敵する、あるいはそれよりも高い移動度がすでに実現されている^{3),4)}。一方、フレキシブルである点に注目するのであれば、高分子半導体が最有力候補といえる。高分子半導体は、ポリアセチレン薄膜の合成以来、導電性高分子として種々のものが提案・開発されており、ポリアニリン、ポリチオフェンなどが代表的な半導体材料である^{5),6)}。しかし、高分子材料は機械的な特性に富む反面、ポリアニリンやポリチオフェンの移動度は、 $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ と

低分子材料と比較すると低い値である。これは導電性高分子の高次構造にアモルファス部分が多いことに起因しているためであると考えられている。一方で、側鎖を正確な規則性で導入したポリアルキルチオフェンは秩序だった結晶構造を形成し、ナノファイバーと呼ばれる極めてアスペクト比の高いウィスカー結晶を形成することが知られている⁷⁾。ナノファイバーは従来の高分子フィルムよりも結晶性が高く、シリコンには及ばないが高いキャリア移動度が期待できるため⁸⁾、フレキシブルエレクトロニクスの実現への寄与が期待されており、これまでに多くのポリアルキルチオフェンナノファイバーに関する報告がなされている^{9)~13)}。

本報では高分子半導体ナノファイバーのコンポジットフィルムに着目した。汎用高分子中にナノファイバー化した高分子半導体を埋め込んだ複合材料である高分子ナノファイバーコンポジットフィルムは、フレキシビリティ、低エネルギープロセス、半導体特性を有することから有機エレクトロニクスへの応用が期待できる。また、ナノファイバーの結晶性に由来した、高いキャリア移動度が期待できる。一方で、機能性部位としてのナノファイバーを PMMA にコンポジットすることで、ナノファイバー構造を維持したまま、機械的強度・環境安定性の向上が報告されている^{14),15)}。今回、p 型、n 型二種類の高分子ナノファイバーコンポジットを用いた有機 pn 接合ダイオードを作製し、作製したダイオードの $I-V$

^{*1} 東京農工大学大学院工学府応用化学専攻 (☎ 184-8558 小金井市中町 2-24-16)

特性について温度依存性評価を行った。また、柔軟性のあるフレキシブルデバイスの実現に向け、フレキシブル基板である polypropylene 上に、この有機 pn 接合ダイオードを作製し、曲げた状態での I - V 特性について評価を行った。

2 実験

2.1 試薬

2.1.1 N,N' -ditridecylperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (PTCDI-C13)

本報では、n 型ナノファイバー形成に用いる試料として、Sigma-Aldrich 社から購入したペリレン誘導体 N,N' -ditridecylperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (構造を Figure 1(a) に示す。以下 PTCDI-C13) を用いた。

n 型ナノファイバーの作製溶媒として chloroform (国産化学 (株) 製試薬特級純度 99.0%), methanol (国産化学 (株) 製試薬特級純度 99.0%) を購入し、それ以上の精製は行わずに用いた。

2.1.2 (4-(1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-benzimidazol-2-yl)phenyl) dimethylamine (N-DMBI)

本報では、n 型のドーパ材料として、Sigma-Aldrich 社から購入した (4-(1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-benzimidazol-2-yl)phenyl)dimethylamine (構造を Figure 1(b) に示す。以下 N-DMBI), chlorobenzene を用い、ドーパ溶液を作製した。

2.1.3 Regio-regular poly(3-hexylthiophene)

本報では、p 型ナノファイバー形成に用いる材料として、Sigma-Aldrich 社より購入したポリアルキルチオフェン regio-regular poly(3-hexylthiophene) (構造を Figure 1(c) に示す。以下 RR-P3HT) (M_w : 87,000, M_n : 17,500)。RR-P3HT の特徴として、側鎖のアルキル鎖に位置規則性を有し、立体障害が少ないため、 π 共役系の平面性が高い特性を有する。析出法の作製溶媒として anisole (和光純薬工業 (株) 製和光特級純度 99.0%), chloroform (国産化学 (株) 製試薬特級純度 99.0%) を購入しそのまま用いた。

2.1.4 Poly(methyl methacrylate) (PMMA)

本報では、コンポジットを行うマトリックスとして poly(methyl methacrylate) (PMMA) (M_w : 120,000, T_g : 99.0°C) を Sigma-Aldrich 社より購入しそのまま用いた。

2.1.5 Polybutadiene

本報では、コンポジットを行うマトリックスとしてより靱性の高い polybutadiene (M_w : 200,000, T_g : -95°C) を Sigma-Aldrich 社より購入しそのまま用いた。

2.2 ナノファイバーコンポジット分散液作製

2.2.1 n 型ナノファイバーコンポジット分散液の作製^{15),16)}

液相法を用いて、PTCDI-C13 を methanol, chloroform 界面で自己組織化することで n 型ナノファイバーを作製した。液相法は、大きな装置を用いる必要がなく簡便にナノファイバーを作製できるが、界面は不安定な領域であるため、溶液界面の状態がナノファイバー形成に重要である。また、自己組織化によりナノファイバー化することで分子どうしのパッキングが良くなり、大気安定性が良くなることも期待される。以下の手順にてナノファイバーコンポジット分散液を作製した。析出法に用いる混合溶媒のうち、良溶媒として chloroform, 貧溶媒と methanol を採用し、その体積比は 50:50 とした。

1) 室温にて PTCDI-C13 を良溶媒 chloroform に 0.5 mg/mL の濃度で溶解させ、chloroform と同体積の methanol をゆっくり滴下することで、界面をもつ二層分離した溶液を調整した。ここで PTCDI-C13-chloroform 溶液側の色は蛍光色であり、methanol 側は無色透明であった。2) 二層分離した溶液の界面を穏やかに乱すようにかくはんし、界面から析出した赤色固体の n 型ナノファイバーを得た。なお、かくはんし始めるとすぐに n 型ナノファイバーが析出し、一晩静置すると沈殿した。3) 2) で作製した n 型ナノファイバー分散液に、汎用高分子である PMMA とドーパ材 N-DMBI を加えた。液中の PTCDI, PMMA, N-DMBI の重量比が 20:80:0.2 となるように加えた。すなわち、N-DMBI が PTCDI に対して重量比 1% となるように調整することで、ドーパ率を制御した。これらの操作によって、ナノファイバーコンポジット分散液を作製した。この条件で作製した分散液をキャスト成膜したとき、膜厚は AFM の段差測定で 1295 nm であり、FET 測定を行った結果、移動度は $2.34 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ であった。

2.2.2 p 型ナノファイバーコンポジット分散液の作製¹⁵⁾

粉末の RR-P3HT と PMMA を量り取り、液中の濃度

Figure 1. Schematic structure of (a) PTCDI-C13, (b) N-DMBI, (c) P3HT.

がそれぞれ 0.05 wt%, 0.95 wt% となるように、貧溶媒 anisole と良溶媒 chloroform の混合溶媒と混ぜ合わせた。anisole と chloroform の溶媒比 (体積比) については anisole : chloroform = 5 : 5 を用いた。次に、溶液を 60°C で加熱かくはんし、完全に RR-P3HT-PMMA 粉末を溶解させることで RR-P3HT-PMMA 溶液を作製した。また、この時の溶液はオレンジ色の透明液体であった。その後、かくはんを止め、20°C/h の速度で徐冷させると、室温付近にて溶液の色が赤紫色へと変化し、ナノファイバーが PMMA 溶液中で形成したことを確認した。この条件で作製した分散液をキャスト成膜したフィルムを用いて FET 測定を行った結果、移動度は $3.79 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ であった。

2.3 測定試料

2.3.1 有機pn接合ダイオードの作製

以下の手順で、シリコン基板にボトムコンタクト構造の素子構成で有機pn接合ダイオードを作製した。1) 幅 4mm のテープでマスクをしたシリコン基板に金をスパッタし、電極間隔が約 4mm となる電極を作製した。2) 作製した片側の電極をテープでマスクをし、p 型ナノファイバーコンポジット分散液をスピコート塗布 (3000 RPM/30 s) することで、片側の電極のみが p 型ナノファイバーコンポジットフィルムに覆われた構造を作製した。3) p 型ナノファイバーコンポジットフィルムがはみ出るようにマスクをし、n 型ナノファイバーコンポジットフィルムをキャスト法で製膜することで、もう片側の電極のみが n 型ナノファイバーコンポジットフィルムに覆われた pn の界面をもつ構造 (Figure 2) を

Figure 2. Structure of pn junction between P3HT nanofiber/PMMA and PTCDI-C13 nanofiber/PMMA composite film.

Figure 3. Bending method for measuring electrical properties with tensile stress.

作製した。素子内の p, n 各構造の厚みは、単独膜作製時の段差測定結果から、おおむね 1.3 μm 程度と推測される。

2.3.2 フレキシブル基板を用いた有機pn接合ダイオードの作製

2.3.1 項の手順の中で、シリコン基板の代わりとしてポリプロピレンフィルム基板 (膜厚 200 μm) を用いることで、フレキシブル基板を用いた pn の界面をもつ構造を作製した。

2.4 曲げ評価

2.4.1 実験方法

フレキシブル基板上に作製したデバイスの曲げに対する耐性を評価する方法として、薄膜トランジスタ¹⁷⁾や pn 接合ダイオード¹⁸⁾を曲面に接触させた状態でチャンバーを当て、電気物性を測定する方法がある。本報では、この方法を用いてフレキシブル基板上に作製した pn 接合ダイオードの曲げに対する耐性を評価した。素子を接触させる曲面として、半径 $R=10\text{mm}$ の円筒を用い、Figure 3 に示すように素子に引っ張り応力を加えた際の電気物性の変化を調査した。

3 測定結果と考察

3.1 有機pn接合ダイオードのI-V特性

Figure 2 に示した構造をもつ有機pn接合ダイオードについて、 I - V 測定を行い、整流性を調査した。Figure 4(a) に 300 K の温度における代表的な I - V 特性を示す。負の電圧 (逆方向) では電流がほとんど流れず、正の電圧 (順方向) では電流値が線形に増加する整流性を確認することができた。これにより、作製した有機pn接合はダイオードとして機能していることが確認できた。順方向の特性は線形で、測定電圧範囲においては、一般のダイオードに見られる指数関数型の特性を観測することはできなかった。また、順方向の 0.5 V ~ 1.0 V の範囲で線形と仮定し、 $y=ax+b$ の形で回帰分析を行った際の直線の式は、本報では $y=3.8993\text{E}+01x-1.6688\text{E}+01$ となった。このとき、電圧軸との交点から $y=0$ となる x を求めることで立ち上がり電圧 (V_f) を算出したところ、 $V_f=0.427\text{V}$ となった。シリコンを用いたダイオードの立ち

Figure 4. I - V characteristics of a film with pn junction between P3HT nanofiber/PMMA and PTCDI-C13 nanofiber/PMMA composite films with (a) linear scale, (b) common logarithmic scale.

上がり電圧は0.5 V程度であることから、作製した有機pn接合ダイオードはシリコンダイオードにも匹敵する低電圧駆動が可能であることが確認できた。Figure 4(a)における電流の立ち上がりの部分(0.00 V~0.60 V)を拡大し、電流値を対数目盛で表した電流-電圧特性をFigure 4(b)に示す。この図における線形部分(0.10 V~0.28 V)部分を用い、作製したダイオードの理想係数(n)と逆飽和電流(I_0)を、ダイオードの性能を表す式(1)を用いて次の手順で求めた。

$$I = I_0[\exp(qV/nkT) - 1] \quad (1)$$

ここで、 I は電流[A]、 V は電圧[V]、 I_0 は逆飽和電流[A]、 q は電荷素量[C]、 k はボルツマン定数[J/K]、 T は絶対温度[K]とする。式(1)における n は理想係数と呼ばれ、この値を求めることで作製したダイオードの特性が理想的なダイオードの特性とどの程度ずれているのかを知ることができる。また、シリコンダイオードを例に挙げると、低電流領域では、再結合電流が主であるため $n=2$ であり、電流が増加すると拡散電流が主となるため $n=1$ となることから、一般的なダイオードの理想係数は $n=1\sim 2$ である¹⁹⁾。 I_0 は逆飽和電流と呼ばれ、n型領域で熱的に価電子帯に励起される正孔と、p型領域で熱的に伝導帯に励起される電子によって生じる電流であり、pn接合に加えられる電圧には依存しない。一般的な整流に用いるダイオードの逆方向電流は、数nA~数μA程度である。

Figure 4(b)において、0.4 V以上の高電圧範囲ではダイオードに対して直列に存在するダイオード以外の抵抗成分による電圧降下があるため、電流が流れにくくなり、理想的な特性からずれていく傾向がある。また、0.04 V付近では、式(1)における指数項 $\exp(qV/kT)$ が小

さくなるため、指数項の後の1の寄与が大きくなる。すなわちダイオードにおける拡散電流以外の成分の寄与が大きくなるため指数関数型からずれが生じる。

線形性が強い直線部分では印加電圧が大きくなるため、指数項 $\exp(qV/kT)$ が1に対して十分に大きくなり式(1)は

$$I = I_0 \exp(qV/nkT) \quad (2)$$

とみなせる。ここで、アレニウスプロットの傾きに、それぞれのパラメータに値を代入して、理想係数 n を求めると

$$\begin{aligned} n &= \frac{q \times \log_{10} e \times \Delta V}{kT \times \Delta \log_{10} I} \\ &= \frac{1.602 \times 10^{-19} \times 0.4343 \times 0.10}{1.381 \times 10^{-23} \times 300 \times 0.732} = 2.30 \end{aligned} \quad (3)$$

となる。Figure 4(b)の直線の切片より逆飽和電流 I_0 を求めると $I_0=5.09$ nAとなった。また、今回作製した有機pn接合ダイオードの理想係数は2.30と少し高い値となった。また、-1 V~1 V間でon/off比を求めると 4.3×10^1 となった。作製した有機pn接合ダイオードは、整流性を示しているものの、逆方向電圧におけるリーク電流が十分に抑えられておらず、電流値が大きい。このため、順方向電圧における電流値との比であるon/off比が極めて小さくなっている。

3.2 pn接合部の温度依存性

p型とn型のナノファイバーコンポジットを組合せた有機pn接合ダイオードについて、300 Kから60 Kまで降温させながら I - V 特性を測定した。各温度における逆飽和電流、理想係数、-0.4 V~0.4 V間のon/off比を算出し、それぞれの温度依存性を調査した。

Figure 5(a)から、温度の低下にともない電流値が小

Figure 5. I - V characteristics of a film with pn junction between P3HT nanofiber/PMMA and PTCDI-C13 nanofiber/PMMA composite with varying temperature from 300 K to 60 K with (a) linear scale, (b) common logarithmic scale.

Table 1. Ideal coefficient, reverse saturation current, and on/off ratio of a film with pn junction between P3HT nanofiber/PMMA and PTCDI-C13 nanofiber/PMMA composite with varying temperature from 300 K to 60 K

Temperature /K	Ideal coefficient n	Reverse saturation current I_0 /A	on/off ratio
300	1.85	3.84×10^{-7}	2.6×10^1
270	2.01	1.56×10^{-7}	3.0×10^1
240	2.36	7.24×10^{-8}	3.3×10^1
210	2.88	3.39×10^{-8}	3.3×10^1
180	3.56	2.34×10^{-8}	2.9×10^1
150	4.51	7.56×10^{-8}	1.9×10^1
120	5.71	4.05×10^{-9}	1.4×10^1
90	7.91	2.15×10^{-9}	9.6×10^0
60	11.5	9.49×10^{-10}	7.3×10^0

Figure 6. Temperature dependence of forward voltage of a pn junction between P3HT nanofiber/PMMA and PTCDI-C13 nanofiber/PMMA composite.

さくなる傾向が確認できる。これは、測定環境下の温度を下げたことで熱により励起されるキャリア数が減少したためだと考えられる。このときの理想係数、逆飽和電流、 $-0.4\text{ V} \sim 0.4\text{ V}$ の on/off 比について、求めた結果を Table 1 に示す。理想係数、逆飽和電流については前節と同様に常用対数を用いて電流-特性を表示した Figure 5(b) を用いて求めた。

順方向の電流値を固定した際に得られる電圧と温度の関係を Figure 6 に示す。300 K から 210 K において線形性を示した。このとき、 $I = 1\text{ }\mu\text{A} \sim 20\text{ }\mu\text{A}$ の各電流値において回帰分析を行った際の直線の傾きは $-1.5\text{ mV/K} \sim -3.3\text{ mV/K}$ であった。

$n=1$ となる理想的なダイオードにおいて、 I_0 は A を定数、 E_g をバンドギャップと置くと

$$I_0 = A \exp(E_g/kT) \quad (4)$$

と表すことができる。ここで I は式 (4) と式 (1) より、

$$I = A \exp(E_g/kT) \exp(qV/kT) \quad (5)$$

と表される。式 (5) の両辺を A で割って対数を取り、整理を行うと

$$V = (1/q)[kT \cdot \ln(I/A) + E_g] \quad (6)$$

となる。温度依存性の係数を考える場合、 T だけが変化する、 I は一定となる。そこで、式 (6) を T で微分し、式 (5) を代入すると

$$\partial V/\partial T = (1/T)(V - E_g/q) \quad (7)$$

となり、電荷とバンドギャップのみで温度依存性が表される。式 (7) において、シリコンのバンドギャップ $1.11\text{ eV}^{20)}$ を元にとると、温度 300 K の環境下では、 $V = 0.5\text{ V}$ の時に温度依存性は -2 mV/K 程度になる。今回

Figure 7. Relationship between reverse saturation current and temperature.

作製した有機pn接合ダイオードは $1\mu\text{A}\sim 20\mu\text{A}$ の電流範囲では、一般的なダイオードに匹敵する順方向電圧の温度依存性を示していると考えられる。一方で、 $I=30\mu\text{A}$ では、300 Kから240 Kに対し、210 Kの時点で大きく値が上昇し、線形性が失われている。強制的に回帰分析を行った際の直線の傾きも、 -6.0 mV/K と一般的なダイオードと比べ大きな値をとった。これは、今回作製した素子の順方向特性が一般的なダイオードと異なり、指数型の依存性が顕著に見られず、広い電圧範囲で線形性を示しているため、高電圧側でのかい離が大きいためであると考えられる。また、Table 1からは、温度の低下にともない理想係数が大きくなる傾向が確認できる。これは、今回p型、n型の半導体として移動度がそれぞれ $10^{-3}\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ S}^{-1}$ 、 $10^{-5}\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ S}^{-1}$ のオーダーを示すコンポジットを用いたためと考えられる。シリコンの移動度は不純物濃度にもよるが $10^3\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ S}^{-1}$ 程度のオーダーであり²¹⁾、本報ではシリコンと比較してかなり抵抗の高い材料でpn接合を作製していることがいえる。これらの抵抗値が温度の低下にともなって急激に大きくなるため、半導体部分の抵抗値がpn接合界面に匹敵するほどに大きくなってしまい、pn接合界面にかかる実効電圧値が低下したためと考えられる。

次に、逆飽和電流と温度の関係のグラフをFigure 7に示す。逆飽和電流 I_0 はn側領域で熱的に価電子帯に励起される正孔とp型領域で熱的に励起される電子に依存しており、これらの電子と正孔の密度に比例する。よって、式(7)に示したように、逆飽和電流 I_0 は比例定数を A 、バンドギャップを E_g として $I_0=A\exp(-E_g/kT)$ で表すことができる。Figure 7の高温領域(300~180 K)におけるアレニウスプロットの傾きよりバンドギャップ E_g を算出したところ0.3 eVとなった。これは、無ドーパのP3HTやPTCDI-C13のバンドギャップ(それぞれ1.9 eV、

2.0 eV)よりも十分小さいが、PTCDI-C13のキャリアの少なさを補うためにかなりドーピングを行っているために、ギャップ内のかなり深い位置まで不純物準位が形成されてしまったことが考えられ、シリコン半導体と同列に比較できるエネルギーとみることはできない。また、各温度でのon/off比に注目すると、全般的には温度上昇にともなったon/off比の上昇が確認できる。これはn型領域・p型領域での励起が温度にともなって増えるためであると考えられる。しかし、高温領域側を見ると、300 K、270 Kの時にはon/off比が240 Kのときより低下する傾向が確認できる。pn接合に逆方向の電圧を印加した際には空乏層が広がり、空乏層で熱励起される絶対数は相対的に増加する。そのため、今回作製したダイオードが、高温領域においてon/off比の低下をとまっている理由には、空乏層での熱的な励起にともなうドリフト電流の寄与があることが考えられる。本報でバンドギャップを求めるフィッティングを行った高温領域において、電子と正孔の密度に比例する、n型領域とp型領域での励起による拡散電流を前提としたため、算出されたエネルギーギャップの値が、見かけ上、低くなったことも考えられる。素子作製時に、p型領域をn領域で覆う形で、キャストにより素子を作製した。そのため、n型成分に含まれるドーパ成分のp型成分へ対する含浸が生じ、厳密なpn界面が存在しないため、逆方向電圧印加時に完全な空乏層ができず、熱的な励起の寄与が多く見られたものと考えられる。

今回作製したpn接合ダイオードは、整流性を示したものの、負の電圧領域におけるリーク電流を十分におさえることができず、理想的なダイオードと比較すると逆飽和電流が大きくなり、on/off比も 10^1 オーダーとなった。素子構成は異なるが、PTCDI-13ナノファイバーを用いたFET測定では 10^4 オーダーのon/off比が実現している¹⁶⁾ことからみても、低いものとなった。

3.3 フレキシブル基板を用いた有機pn接合ダイオードの曲げ評価

フレキシブル基板を用いた有機pn接合ダイオードについて、3.1節と同様に I - V 測定を行い、整流性を調査した。Figure 8に300 Kの際の I - V 特性を示す。負の電圧(逆方向)では電流がほとんど流れず、正の電圧(順方向)では電流値が線形に増加する整流性を確認することができた。これにより、作製した有機pn接合ダイオードはダイオードとして機能していることが確認できた。また、このときの $-1.0\text{ V}\sim 1.0\text{ V}$ でのon/off比は 9.3×10^0 であった。しかし、この素子を曲げると、わずかな変形に対してもpn接合部分が破損してしまい、曲げた状態での評価には至らなかった。

そこで、素子下部に潜りこむ形となるp型ナノファイバーコンポジットのマトリックスを、PMMAよりも靱

性の高い polybutadiene に変更し、同様の構造を作製して評価を行った。この素子について、まず、 I - V 測定を行い、整流性を調査した。Figure 9(a) に 300 K の際の I - V 特性を示す。負の電圧 (逆方向) では電流がほとんど流れず、正の電圧 (順方向) では電流値が線形に増加する整流性を確認することができた。これにより、作製した有機 pn 接合ダイオードはダイオードとして機能していることが確認できた。また、このときの -1.0 V $\sim$ 1.0 V の on/off 比は 8.6×10^1 であった。このとき、先に示した PMMA を用いた素子と比較すると、 $1/20$ 程度の低い電流値が示された。この原因については、電流値は素子や電極のサイズ・形状、半導体層の厚みなどの影響を受けるためと考えられる。pn 接合の整流性評価においては厳密な制御を必要としないため、本報においてはこれらのパラメータの厳密な管理を行っていない。また、本報で用いたポリプロピレンフィルムのようなフレキシブル基板は、表面にフィルム製造工程由来の凹凸を有してい

る。今回作製したコンポジット材料は、シリコン基板塗布時の膜厚が 1300 nm 程度と薄膜であり、同様の手順でポリプロピレン基板を用いた場合、基板濡れ性や表面形状の変化を強く受けたものと考えられる。

このフレキシブル基板を用いた有機 pn 接合ダイオードについて、半径 10 mm の円筒に巻きつけて引っ張り応力を与えた状態で I - V 測定を行ったところ、Figure 9(b) に示すように、整流性が消失することが確認できた。これは、n 型成分のマトリックスである PMMA の靱性が不足し、pn 界面が破損したためであると考えられる。素子の変形と界面破損に伴い Figure 9(b) では電圧 0 での電流値が正となっているが、素子の状態変化 (形状変形・破損) に伴うオフセットのずれであると考えられる。巻き付けに伴い素子が破損したため、応力を開放しての再測定には至らなかった。

4 結 論

汎用高分子として、PMMA を用いた p 型ナノファイバーコンポジットフィルムと n 型ナノファイバーコンポジットフィルムを組合せた相補型デバイス (有機 pn 接合ダイオード) の温度特性の評価を行った。作製した有機 pn 接合ダイオードは負の電圧 (逆方向) ではほとんど電流が流れず、正の電圧 (順方向) では線形に電流値が増加する整流性を確認することができたが、温度の低下にもなって、電流値が小さくなり、理想係数が増加する傾向がみられた。また、作製した pn 接合ダイオードの逆飽和電流の温度依存性より求めたエネルギーバンドギャップは、負の電圧領域におけるリーク電流の影響を受け、 0.3 eV と非常に小さい値となった。フレキシブル基板を用いた場合でも、この有機 pn 接合ダイオード構造は整流性を発現したが、曲げた状態では整流性が失われる結果となった。

Figure 8. I - V characteristics of a film with pn junction between P3HT nanofiber/PMMA and PTCDI-C13 nanofiber/PMMA composite on flexible substrate.

Figure 9. I - V characteristics of a film with pn junction between P3HT nanofiber/polybutadiene and PTCDI-C13 nanofiber/PMMA composite on flexible substrate (a) without bending, (b) with bending.

文献

- 1) C. J. Drury, C. M. J. Mutsaers, C. M. Hart, M. Matters, and D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 108 (1998).
- 2) A. R. Brown, C. P. Jarrett, D. M. de Leeuw, and M. Matters, *Synth. Met.*, **88**, 37 (1997).
- 3) T. W. Kelley, L. D. Boardman, T. D. Dunbar, D. V. Muyres, M. J. Pellerite, and T. P. Smith, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 5877 (2003).
- 4) J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, and S. Ogawa, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 102120 (2007).
- 5) C.-T. Kuo and W.-H. Chiou, *Synth. Met.*, **88**, 23 (1997).
- 6) Z. Bao, A. Dodabalapur, and A. J. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 4108 (1996).
- 7) J. A. Merlo and C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19169 (2004).
- 8) J. A. Merlo and C. D. Frisbie, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **41**, 2674 (2003).
- 9) S. Samitsu, T. Shimomura, S. Heike, T. Hashizume, and K. Ito, *Macromolecules*, **43**, 7891 (2010).
- 10) T. Shimomura, T. Takahashi, Y. Ichimura, S. Nakagawa, K. Noguchi, S. Heike, and T. Hashizume, *Phys. Rev. B*, **83**, 115314 (2011).
- 11) R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, and J. M. J. Fréchet, *Adv. Mater.*, **15**, 1519 (2003).
- 12) A. Zen, J. Pflaum, S. Hirschmann, W. Zhuang, F. Jaiser, U. Asawapirom, J. P. Rabe, U. Scherf, and D. Neher, *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 757 (2004).
- 13) J. Liu, M. Arif, J. Zou, S. I. Khondaker, and L. Zhai, *Macromolecules*, **42**, 9390 (2009).
- 14) L. Qiu, W. H. Lee, X. Wang, J. S. Kim, J. A. Lim, D. Kwak, S. Lee, and K. Cho, *Adv. Mater.*, **21**, 1349 (2009).
- 15) M. Yagi, N. Ito, M. Kawasaki, and T. Shimomura, *Synth. Met.*, **213**, 1 (2016).
- 16) A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, C. Reese, J. M. Hancock, Y. Xiong, S. A. Jenekhe, Z. Bao, and Y. Xia, *Nano Lett.*, **7**, 2847 (2007).
- 17) H. Gleskova, S. Wagner, and Z. Suo, *J. Non-Cryst. Solids*, **266–269**, 1320 (2000).
- 18) N. Münzenrieder, C. Zysset, L. Petti, T. Kinkeldei, G. A. Salvatore, and G. Tröster, *Solid-State Electron.*, **87**, 17 (2013).
- 19) S. M. Sze, “Semiconductor Devices, Physics and Technology”, 2nd Edition, Wiley & Sons Inc., Hoboken (2004), p. 100.
- 20) B. Streetman and S. Banerjee, “Solid State Electronic Devices”, 5th Edition, Prentice Hall, New Jersey (1999), p. 524.
- 21) S. M. Sze, “Semiconductor Devices, Physics and Technology”, 2nd Edition, Wiley & Sons Inc., Hoboken (2004), p. 46.

[Original Papers]

Temperature Characteristic of pn Junction Diode Using Composite Film of Conductive Polymer Nanofibers

Jun MORITA^{*1}, Morito YAGI^{*1}, Takanori GOTO^{*1}, Shinji KANEHASHI^{*1}, and Takeshi SHIMOMURA^{*1}
^{*1}Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology (2-24-16 Naka-cho, Koganei 184-8588, Japan)

We fabricated complementary devices with a pn junction between p-type nanofiber/PMMA composite film and n-type nanofiber/PMMA composite film and evaluated the temperature dependence. This full-organic pn junction, fabricated in this study showed rectification, but, as the temperature decreased, the current in forward direction became smaller and the ideal coefficient tended to increase. In addition, the energy gap obtained from the temperature dependence of the reverse saturation current of the fabricated pn junction was influenced by the leakage current in the negative voltage region and the impurity of the dopant to compensate for n-type carrier deficiency, which was very small. Even in the case of using a flexible substrate, this pn junction showed rectifying properties. However, this rectification was lost by bending.

KEY WORDS Polythiophene / Perylenetetracarboxyl Diimide / Nanofiber / Composite Film / Diode /

(Received June 2, 2017: Accepted August 19, 2017: Advance Publication October 11, 2017)

[Kobunshi Ronbunshu, **74**, 557—564 (2017)]

©2017, The Society of Polymer Science, Japan