

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	液晶性半導体の創製と電子伝導に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	舟橋正浩
Author(English)	Masahiro Funahashi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3326号, 授与年月日:1999年6月30日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3326号, Conferred date:1999/6/30, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

液晶性半導体の創製と電子伝導に関する研究

舟橋正浩

総目次

第1章 序論	1
1. 研究の背景	1
1-1 有機半導体の特徴	1
1-2 有機半導体研究の経緯	2
1-3 有機半導体三つのカテゴリー	3
1-4 有機半導体の視点から見た液晶材料	5
1-5 本研究の目的	6
2. 液晶中での電気伝導	10
2-1 背景	10
2-2 ディスコティック液晶	10
2-3 棒状液晶	14
3. 液晶材料の電子材料としての位置づけ	16
4. 分子設計の重要性	18
Appendix	19
1. 有機物中での電気伝導	19
2. 液晶材料の相構造	28
第1章の参考文献	31
第2章 液晶の相構造と物性評価の手法	34
1. 材料の設計、合成と分子の構造評価	34
1-1 分子力場計算と分子軌道法	34
1-2 合成	34
1-3 核磁気共鳴スペクトル(NMR)	35
1-4 赤外吸収スペクトル	35
2. 液晶材料の評価	35

2-1	偏光顕微鏡	35
2-2	X線回折	36
2-3	示差型走査熱分析(DSC)	37
3.	光物性	37
3-1	紫外可視吸収スペクトル	37
3-2	蛍光スペクトル	38
4.	電子物性	38
4-1	試料の作成法	38
4-2	静電容量測定	39
4-3	暗電流、定常光電流測定	39
4-4	過渡光電流測定(TOF法)	42
第2章の参考文献		45
第3章 2-Phenylbenzothiazole 誘導体の分子設計と電子伝導		46
1.	材料設計と構造評価	47
1-1	分子設計の基本的な指針	47
1-2	合成ルートの検討	48
1-3	相転移挙動	49
2.	7-PBT-S12の電子物性	51
2-1	光学特性	51
2-2	暗伝導	52
2-3	定常光照射下での光伝導	52
2-4	暗伝導性、光伝導性の温度依存性	55
2-5	光電荷生成層を用いた試料の光伝導挙動	56
2-6	電荷輸送特性	59
2-6-1	各相での過渡光電流	59
1.	結晶相での過渡光電流波形	59
2.	SmA相での過渡光電流波形	60
3.	等方相での過渡光電流波形	62
2-6-2	移動度の温度依存性	65

2-6-3	SmA相と等方相での電荷輸送機構の比較	66
1.	SmAでの電荷輸送機構	66
2.	等方相での電荷輸送機構	66
3.	第3章のまとめ	68
	第3章の参考文献	69
第4章	2-Phenylanthracene 誘導体の分子設計と両極性電荷輸送	70
1.	材料設計	73
1-1	分子設計の基本的な指針	73
1-2	合成の検討	74
1-3	相転移挙動	75
1-4	X線回折法による相の同定	76
2.	8-PNP-O12の物性評価	78
2-1	光学特性	78
2-2	暗伝導、および、定常光照射下の光伝導挙動	79
1.	各相での電流電圧特性	80
2.	暗電流、光電流の温度依存性	82
2-3	電荷輸送特性	85
2-3-1	各相での過渡光電流	85
1.	結晶相	85
2.	SmB相	86
3.	SmA相	88
4.	等方相	89
2-3-2	キャリア移動度の温度依存性	91
2-3-3	電荷輸送機構に関する考察	91
1.	Walden則に基づく考察	92
2.	等方相での炭化水素による希釈の効果	92
3.	材料設計のまとめ	93
	第4章の参考文献	95

第5章	2-Phenylanthracene 誘導体の電荷輸送過程の解明	96
1.	光伝導挙動の異方性	96
1-1	背景	96
1-2	スメクティック相での分子配向の制御	98
1-3	水平配向セルと垂直配向セルにおける光伝導挙動	101
	1. 光吸収の異方性	101
	2. 電流-電圧特性における異方性	102
	3. TOF法による垂直配向セルでの過渡光電流測定	105
1-4	キャリア移動度の異方性を見積もり	106
2.	キャリアトラップの影響と電荷輸送機構	108
2-1	背景	108
2-2	試料の作成と測定	110
2-3	SmB相での電気伝導の二次元性	110
	2-3-1 ホッピング伝導における trap-controlled hopping 機構	111
	2-3-2 TOF法によるキャリア移動度のトラップ濃度依存性の検討	112
2-4	各相での電荷輸送に対する不純物効果	115
	2-4-1 等方相：イオン伝導の場合	115
	1. 移動度の濃度依存性と伝導機構	115
	2. 等方相での移動度の温度依存性	117
	2-4-2 SmB相：電子伝導の場合	118
	1. 移動度のトラップ濃度依存性	118
	2. 移動度の温度依存性	119
	2-4-3 SmA相：イオン伝導と電子伝導の共存	121
	1. DHTT濃度が高い時(> 0.01 wt%)の過渡光電流波形	122
	2. DHTT濃度が低い時(< 0.005 wt%)の過渡光電流波形	123
	2-4-4 キャリア移動度の温度依存性	126
3.	種々の液晶相での電荷輸送特性	129
3-1	材料	129
3-2	等方相	130
3-3	ネマティック相	131
	1. 誘電異方性と分子配向	131
	2. 過渡光電流測定と電荷輸送特性	132

3-4	SmA 相	133
3-5	SmB 相	133
3-6	SmE 相	133
1.	SmE 相の構造	135
2.	SmE 相での液晶組織	135
3.	電荷輸送特性	135
4.	結晶相での電荷輸送	138
4.	第5章のまとめ	141
	第5章の参考文献	144
第6章	液晶性半導体の電子・発光デバイスへの応用	145
1.	フラーレンによる液晶性半導体の分光増感	145
1-1	色素による分光増感とその問題点	146
1-2	両極性電荷輸送と単層型デバイス	148
1-3	増感色素の選択	148
1-4	相転移挙動	149
1-5	吸収スペクトル	150
1-6	暗伝導性	151
1-7	定常光電流測定と photocurrent spectra	151
1-8	TOF 法によるキャリア移動度と応答速度の評価	154
	1. 等方相と SmA 相での過渡光電流波形	154
	2. SmB 相での過渡光電流波形	154
	3. 電荷輸送の分散性	156
1-9	バルクキャリア生成の場合の応答速度の評価	159
1-10	本系の問題点	160
2.	色素を添加した液晶性半導体からの電界発光	161
2-1	電界発光の原理と液晶材料を用いる意義	161
2-2	素子構造	163
2-3	電流-電圧特性、発光特性	164
2-4	発光機構	166
2-5	本系の問題点	166

3. 第6章のまとめ	167
第6章の参考文献	169
第7章 総括と展望	170
1. 総括	168
2. 今後の展望	173
2-1. 半導体(エレクトロニクス)材料としての発展性	174
2-2. 光機能(フォトニクス)材料としての可能性	175
2-3. 超分子機能材料としての可能性	175
第8章 結論	177
本論文に関する論文、および、学会発表	179
謝辞	184

第1章 序論

1. 研究の背景

1-1 有機半導体の特徴

20世紀後半はエレクトロニクス時代といっても過言ではない。このエレクトロニクスを支えるのが半導体技術である。シリコン、ゲルマニウムを中心とした4族半導体は、薄膜トランジスタ (TFT) ¹⁾、太陽電池 ²⁾を始めとして、多くのOA機器や通信機器に利用されている。また、4族半導体のみならず、GaNなどのIII-V族半導体が発光材料として用いられている ³⁾。

しかし、現在、半導体電子材料として広範に利用されているのは主として無機半導体であり、有機半導体の応用は、電子写真感光体 ⁴⁾や電界発光素子の電荷輸送層、発光層 ⁵⁾に限定されている。

無機半導体とは異なり、有機半導体は分子を構成単位とする分子材料である。従って、電気伝導もこれを反映して、無機材料とは異なった特徴を持つ。無機材料においては、原子同士が化学結合によってネットワーク構造を形成しているため、キャリアや励起状態が非局在化する傾向が強い ⁶⁾のに対し、有機材料では分子間の相互作用が弱いため、分子上に局在する傾向が強い ⁶⁾。そのため、有機半導体は無機半導体と比べて、キャリアの移動度が非常に低く、高速応答を要するデバイス応用には向かないとされてきた。しかも、機械的強度や化学的安定性に劣るという問題点を抱えている。

にも係わらず、有機材料は以下の点で非常に興味深い。

1. 有機物の構成単位は分子であり、分子自身が機能を持つ。分子設計の自由度が大きいため、原理的には、様々な機能を持つ分子を設計・合成する事が可能である。さらに、これらを組み合わせて、より高度な機能を持つ材料を設計する事は原理的には可能であり、その組み合わせは無限である。
2. 原子同士が共有結合やイオン結合で強固に結びついた無機材料とは異なり、有機材料は、構成分子間の相互作用が弱いために、柔軟性を持つ。この性質は薄膜形成能や大面積適用性などの材料としての有用性につながる。
3. 一般に、作成に精密で大掛かりな真空容器を必要とする無機材料とは異なり、有機材料は溶液中での wet process で作成でき、取り扱いも容易であるため、作成

コストが低く、安価である。

といった、無機材料にはない特徴を持つからである。本研究では有機材料の特徴として、前記の3点に加え、次の一点を強調しておきたい

4. 有機材料は分子一つが独立した機能を持ち、材料の物性に分子の性質が顕著に反映されるため、しばしば分子機能材料と称される。しかし、材料のマクロな物性は、分子機能の集積化の形態にも依存する。従って、分子機能の集積化をうまく行う事ができれば、単分子では実現できなかった機能を引き出せる可能性がある。そのような意味では、有機材料は**超・分子機能材料**である。

1-2 有機半導体の研究の経緯

一般に、有機物の多くは絶縁体である。しかし、絶縁体というカテゴリーはただ単に、電気導電率を基にした分類に過ぎない。議論を電子伝導に限定すると、物質の中を電気が流れるためには、1. 電荷を担うキャリア(電子、あるいは、ホール)が存在する事、2. キャリアの通り道(バンド構造、あるいは、それに準ずる電子構造)が存在する事、の二つの条件を満たす必要がある。金属はこの二つの条件を満たす。半導体は2. の条件は満たしているが、熱や光励起、ドーピングによって、キャリアを作れば高い導電率を示す。絶縁体には、1. の条件のみを満たすものと、2. の条件のみを満たすものが存在する。後者の2. の条件を満たすもの、すなわち、キャリア密度は低いものの、キャリアの通り道は存在する物質は、導電率からは絶縁体に属するが、その電気物性は半導体に近い特性を示し、光伝導性を示したり、ドーピングが可能である材料が存在する。有機物では、アントラセンなどの芳香族化合物の結晶、電子写真感光体に用いられている光導電性ポリマーがこの範疇に属する。これらの材料では、芳香環の π 分子軌道の重なりを介して電気伝導が進行する。本論文では、そのような立場から、導電率の上では絶縁体に属するものであっても、キャリアの通り道が存在する場合には、それを半導体と称する。

そのような意味で、有機物のなかに半導体的な挙動を示すものが存在するという事が認識されたのは意外に古く、1906年に、アントラセンの光伝導性が報告されている⁷⁾。しかし、本格的な研究が始まったのは第二次大戦後の、D. D. EleyとH. Akamatsuらの研究を待たねばならなかった。D. D. Eleyは青色の色素として知られていたフタロシアニンの優れた光伝導性に注目した⁸⁾。この研究は、フタロシアニンをはじめとする電子写真用の光伝導体の研究へと発展する。H. Akamatsuのグループは、violantrene等の芳香族縮合環化合物が構造的にグラファイトの一部を切り出したものに対応する事に着目し、それらが半導体的な電気特性を示す事を明らかにした

9)。更に、彼らは、ハロゲンとの電荷移動錯体の電気特性にも注目し¹⁰⁾、その後、有機半導体が半導体の枠を超えて有機金属、有機超電導体へと発展して行くきっかけを与えた。有機半導体の考え方は高分子にも適用され、1959年には、後に、高分子半導体として広範に研究される事になる polyvinylcarbazole が開発された¹¹⁾。高分子半導体はその後、分子分散ポリマーや有機低分子アモルファス半導体へと発展し、安価で加工性に優れる事から、電子写真感光体の電荷輸送層⁴⁾、電界発光素子の電荷輸送層⁵⁾として非常に広範に用いられるようになった。

1-3 有機半導体3つのカテゴリー

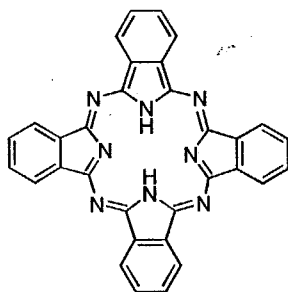
これまで研究されてきた有機半導体は大きく三つのカテゴリーに分ける事ができよう。

1. 微結晶、微粒子系

μm スケールよりも小さな微粒子、微結晶の集合体。フタロシアニン⁸⁾は通常、微結晶で得られるが、これをポリマーに分散させた材料も優れた光伝導性を示す。D. D. Eley のフタロシアニンの光伝導性の研究に始まる⁸⁾。フタロシアニン微粒子/ポリマー分散系や蒸着膜(微結晶)が電子写真感光体の電荷生成層として優れた光電特性を示したため、研究が盛んとなった¹²⁾。

この材料系においては、電気伝導は粒子や微結晶の中の伝導ではなく、粒子間、あるいは微結晶間の伝導が律速過程となる。

(a)



(b)

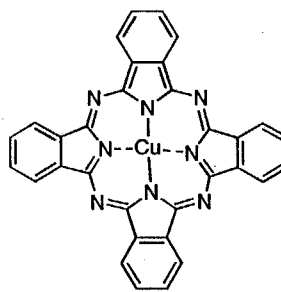


Fig. 1-1 Molecular structures of powder semiconductors. (a) metal-free phthalocyanine (b) Copper (II) phthalocyanine

2. 結晶系

比較的大きなサイズ(μm から cm 程度)を持つ結晶。多くの芳香族化合物が、高

いキャリア移動度とそれに基づく光伝導性を示すことが明らかとなった。また、電子受容体と電子供与体からなる電荷移動錯体が高い伝導性を示し、物質によっては金属的な伝導性やさらには超伝導をも示すという事が明らかとなった。H. Akamatsuらの芳香族化合物⁹⁾、および、それらの電荷移動錯体¹⁰⁾の電気伝導の研究から始まる。

結晶系半導体での電気伝導機構はバンド理論、あるいは、秩序系のホッピング伝導で説明でき (Appendix 参照)、電荷輸送は純粋な材料においては両極性である。キャリア移動度は、ホール、電子共に、芳香族化合物の単結晶においては、通常、 $10^{-1} \sim 10^0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ である。また、キャリア移動度は通常、電界強度に依存せず、室温付近では、温度に対しても顕著には依存しない¹³⁾。

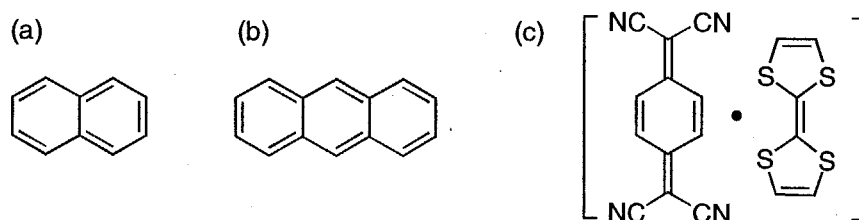


Fig. 1-2 Molecular structures of crystalline semiconductors. (a) naphthalene (b) anthracene (c) charge transfer complex of TCNQ and TTF

3. アモルファス系

ポリマーや低分子アモルファス蒸着膜。polyvinylcarbazole 等の、ポリマーの側鎖に芳香族部位を側鎖として持つもの、triphenylamine 誘導体などをポリマーに分散させたもの(分子分散ポリマー)、対称性の低い形状を持つ triphenylamine 誘導体のアモルファス蒸着膜(star-burst compound)等があげられる¹⁴⁾。電子写真感光体の電荷輸送層に有用であったため、広範に研究された経緯がある。

アモルファス系半導体の電気伝導機構は乱れた系のホッピング理論で説明される事が多い (Appendix 参照)。電荷輸送は単一の材料中では、通常、単極性で、キャリア移動度は $10^{-8} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーで、結晶系半導体に比べて非常に低い。また、キャリア移動度が電界強度や温度に対して顕著に依存するという、特異な電荷輸送特性を示す¹⁴⁾。

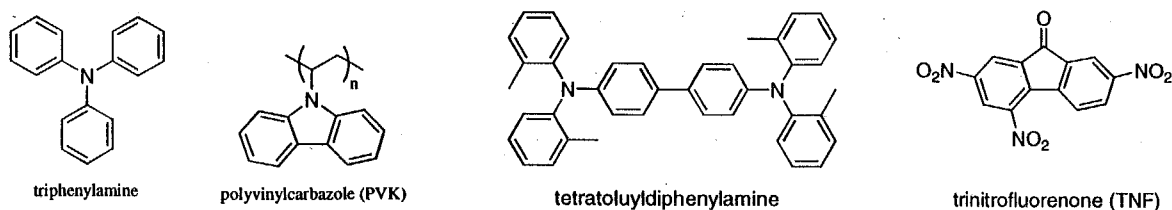


Fig. 1-3 Molecular structures of typical amorphous semiconductors

これら、三つのカテゴリーのうち、2. 結晶系半導体の関しては、基礎研究が非常に広範に行われ、単純な芳香族化合物の電気伝導機構はバンド理論によってほぼ理解されている¹³⁾。3. アモルファス系半導体に関しては、電子写真感光体などのデバイス応用が広範に為され、実用材料としての地位が確立されている。しかし、理論面では、構造的、エネルギー的な乱れを含む系の物理的な取り扱いが困難であるため、disorder モデル¹⁵⁾のような、かなり汎用性のある物理モデルが提案されてはいるものの、電気伝導機構が完全に理解されたとは言い難い状況である。

1-4 有機半導体の視点から見た液晶材料

これまで、液晶中では、その流動性のため、discotic 液晶や高分子液晶のような特殊な例を除いて、イオン伝導しか進行しないとされてきた¹⁶⁾。しかし、ただ単に液晶相といっても、種々の分子配向秩序を持つ相が存在し、ネマティック相のような液体に近い相から、SmE 相のようなほとんど固体といっても過言ではない相、高分子液晶に見られるような、分子運動が凍結された液晶ガラス状態など、その相形態は極めて多様である。従って、電荷輸送機構もそれに対応して非常に多様なものとなる事が予測される。もちろん、液晶材料は液体的な流動性も併せ持つ。従って、有機低分子液体で見られるようなイオン伝導が進行する場合もある。しかし、液晶は分子配向が存在するという点で結晶に似ているので、結晶相で見られるような band-like な伝導が進行しても不思議ではない。一方、その配向秩序に揺らぎが存在するという点ではアモルファス固体に似た側面もあり、有機アモルファス固体で見られるような disorder の影響を強く受けた電気伝導が進行する可能性も考えられる。

従って、液晶相での電気伝導機構はその相形態の多様さに対応して、非常にユニークなものとなる事が期待される。

有機物中で起こりうる電気伝導機構とそれを決定する要因を Fig. 1-4 にまとめた。一般に、有機物での電気伝導機構を考える上で二つの座標軸を考える事ができる。一つは分子の配向秩序であり、もう一つは流動性である。これら二つの座標軸を互いに 120 度に交差するように配置すると、結晶、液体、アモルファス固体の三つの材料系は正三角形の頂点に位置付ける事ができる。

結晶での電荷輸送過程はバンド伝導とホッピング伝導の境界線上に位置づける事ができ、秩序系であるため、電子の運動は周期ポテンシャル中での運動とみなす事ができる。従って、キャリアの移動度は通常、電界強度、温度にそれほど依存しない。

それに対して、アモルファス固体では、伝導形態はホッピングである。しかし、系は乱れた系であるため、電子の運動は結晶のような周期ポテンシャル中の運動とはみなす事はできず、電荷輸送特性は系の disorder の影響を強く受ける。そのため、キ

キャリア移動度は電界強度、温度に強く依存する¹⁴⁾。

上記の固体材料とは異なり、液体では、流動性のため、不純物のイオン、あるいは、イオン化した液体の分子自身が移動する事が可能である。そのため、イオン伝導が優勢となる。キャリア移動度は通常、電界強度には依存しないが、温度に対しては、系の粘性の温度依存性を反映した依存性を示す¹⁵⁾。液体は無秩序系であり、その点ではアモルファス固体と同様であるが、液体においては激しい分子運動のため、disorder が平均化されており、電子伝導が進行する場合でもアモルファス固体とはかなり異なった様相を示す¹⁶⁾。

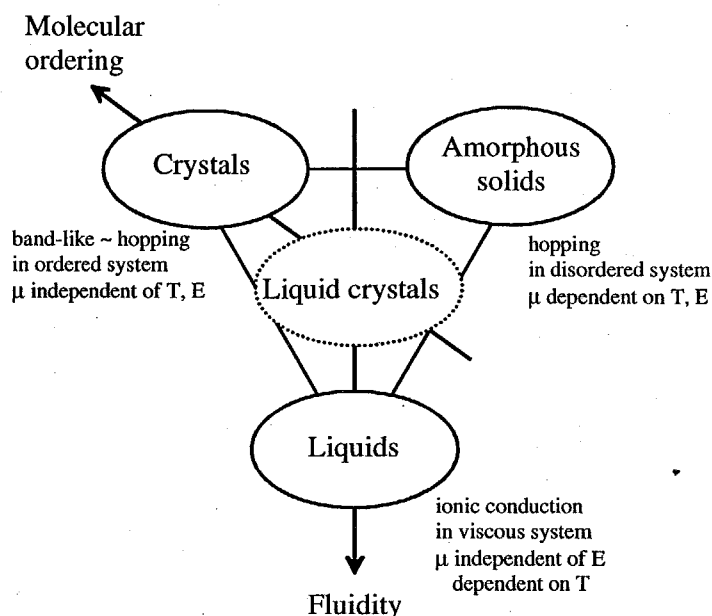


Fig. 1-4 Carrier transport mechanisms in organic materials. μ , T , and E mean carrier mobility, temperature, and electric field, respectively.

この様に考えると、液晶材料は正三角形の中心に位置するものとみなせる。配向秩序は結晶よりは低いが、アモルファス固体や液体よりは高い。その一方で流動性は液体よりは低いが、固体材料よりは高い。従って、電荷輸送機構も秩序系のホッピング、無秩序系のホッピング、イオン伝導の中間的な様相を取るものと考えられる。

1-5 本研究の目的

本研究では新しい有機半導体のカテゴリーとして、液晶性半導体を提案する。本材料系は、分子配向性という点では、結晶系有機半導体とアモルファス系有機半導体の中間に位置し、流動性という点では、結晶系半導体と有機低分子液体の中間に位置する。

以上述べたように、これまで研究されてきた有機半導体はいずれもが固体材料

であった。流動性を持つ低分子液体に関しては、電子線を照射した場合に電子性のキャリアが輸送されるケースは知られていたが¹⁶⁾、基本的には、イオン伝導が支配的であると考えられており¹⁵⁾、半導体として研究された事はなかった。液晶材料においては、多くの相が流動性を持つため、イオン伝導が支配的であると考えられており、半導体で見られるような電子伝導に関する研究はほとんど手がつけられていない。

また、結晶系有機半導体とアモルファス系有機半導体の最大の違いは分子配向性の有無である。この分子配向性の有無が両者の電荷輸送特性の違いをもたらしており、アモルファス系有機半導体の特異な電荷輸送特性は分子配向の揺らぎに由来していると考えられている。しかし、これまで、この両者の中間に位置する材料系は知られておらず、両者を包含する統合的な議論は為されてこなかった。液晶性半導体は両者の中間に属し、結晶系やアモルファス系での電荷輸送機構の理論に新しい視点を提供できると期待される。

また、基礎的な立場のみならず、応用面でも液晶性半導体は大きな可能性を持っている。現在、実用に用いられているのはアモルファス系有機半導体である。この材料においては、キャリア移動度が $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーと、非常に低く、応答速度は ms よりも速い応答を必要とするデバイス応用には向かないとされてきた⁴⁾。そのため、0.1~1 Hz 程度の駆動周波数で用いられている電子写真等に応用が限定されていた。

ここで、高いキャリア移動度を持ちかつ実用性に優れた有機半導体を創製する事ができれば、有機半導体を用いた既存のデバイスの高品位化に有効であるのみならず、これまで、有機物を用いる事ができなかったデバイスにも有機材料を応用する事が可能となり、産業的なインパクトは非常に大きいと期待される。

液晶性半導体が従来の有機半導体に対して、半導体材料として有利な点は以下の二点と考えられる。

1. 分子配向の導入による電荷輸送特性の向上

Fig. 1-5 に代表的な有機半導体のキャリア移動を図示した。同じ有機材料でも、芳香族化合物の単結晶においては、 $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーの電界や温度に依存しないキャリア移動度が観測される。それに対して、アモルファス系有機半導体においては、キャリア移動度は $10^{-7} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、しかも、キャリア移動度は電界強度や温度に強く依存する⁴⁾。この事実は、アモルファス有機半導体での電場や温度に依存した低移動度、分散型伝導が分子配向の disorder によって引き起こされていることを示している¹⁴⁾。従って、材料に分子配向性を導入する事により構造的な disorder を低減すれば、電荷輸送性の高品位化が可能であると考えられる。

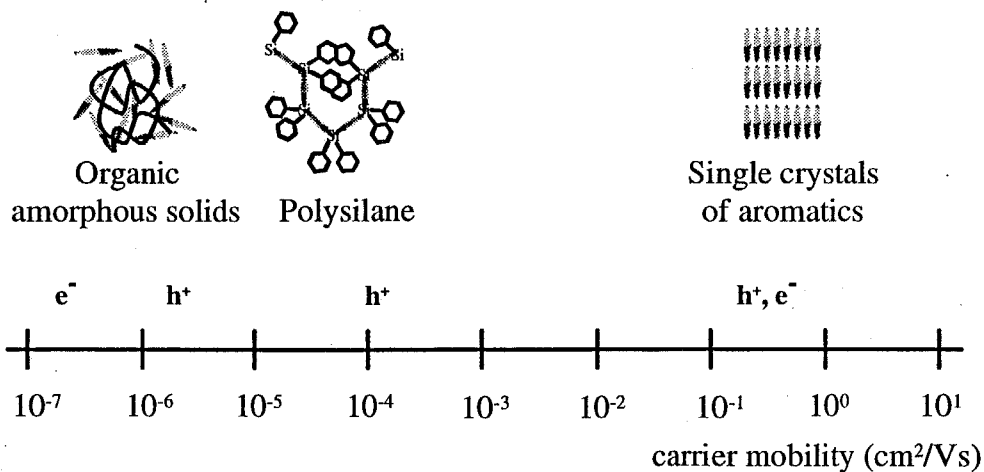


Fig. 1-5 Carrier transport and molecular ordering in various organic materials

2. 材料としての均一性と大面積適用性の確保

物質が電子材料として実用的に使用されるためには、その電気物性のみならず、その材料としての均質性と大面積適用性が問題となる。芳香族化合物の単結晶は優れた電荷輸送特性を持つものの、材料としての均質性、大面積適用性には非常に問題がある。単結晶は作製が困難であり、大面積の薄膜の作製は容易ではなく、仮に、できたとしても、機械的強度や耐久性に問題があり、実用材料とはなり得ない。単結晶ではなく、多結晶ならばまだ作製が容易であるが、一般に、結晶粒界にキャリアの deep trap が形成されるため、大幅に特性が劣化してしまう。そのため、実用材料としては、電荷輸送特性を犠牲にして材料としての均一性を優先したアモルファス材料が用いられてきたわけである。

以上の2点を考慮すると、液晶材料は、材料としての均質性を保持しつつ分子配向の導入が可能な材料であり、半導体材料として非常に魅力的である。液晶相においては、結晶相に類似した分子配向性が存在する。従って、従来の電荷輸送材料に分子修飾を加え、液晶性を誘起する事ができれば、現在実用的に用いられているアモルファス材料の電荷輸送特性を大幅に向上させる事ができるものと期待される。さらに、アモルファス材料では実現できなかった物性の異方性を生かした機能性を引き出す事が可能である。また、液晶材料は液体的な流動性を持つので、二枚の電極基板に挟んで用いることにより、大面積均一デバイスを作製できる事が保証されている。この、液晶材料をセル化して使用するという技術は、材料やデバイスの安定性、耐久性という面でも有効である。

以上の問題意識を踏まえて、以下の点を明らかにしようと考えた。

1. 液晶相で電子伝導が進行しうるのか

後述するように、液晶相においては、いくつかのディスコティック液晶において電子伝導が進行する事が知られている。しかし、これらの液晶相は極めて結晶に近い構造を持ち、棒状の有機低分子からなるネマティック相やスメクティック相のような、より液体的な液晶相とは様相が異なる。このような液晶相で電子伝導を観測するのが本研究の第一の目的である。

2. 電荷輸送特性に対する分子配向性の効果

前述したように、これまで研究の対象とされてきた有機半導体は微粒子系半導体を除いて、結晶性半導体とアモルファス系半導体に分けられる。一方は秩序系であり、もう一方は無秩序系であるが、両者の中間に位置する材料はこれまで検討されておらず、分子の配向秩序が電気伝導過程に与える影響は明確には明らかにされていなかった。液晶材料には、分子の配向秩序を反映した多種多様な相が存在し、単一の物質でも複数の液晶相を示す材料も多くある事から、分子の配向秩序の変化に伴う電荷輸送特性の変化を検討するのに適した系であると考えられる。

3. 液晶相での電荷輸送機構の特徴

液晶材料は分子配向が存在し、かつ、その配向秩序にかなりの揺らぎが見られるという点で、結晶とアモルファス固体の中間に位置する材料とみなす事ができる。したがって、その電荷輸送特性には結晶に類似した側面とアモルファス固体に類似した側面がある事が期待される。さらには、流動性を持つ事から低分子液体で見られるようなイオン伝導も期待される。従って、液晶材料の電荷輸送機構は非常にユニークで多様なものになる事が期待される。

4. 液晶性半導体の電子材料としての可能性

液晶材料は非常にユニークで多様な電気伝導特性を示す事が期待される。この材料を電子デバイスに応用する事ができるのか、また、応用できた場合には液晶材料の特徴をどのように生かす事ができるのかについて検討した。

2. 液晶中での電気伝導

本節では、これまで液晶系での電気伝導機構に関してどのような検討が行われてきたかに関して、棒状液晶とディスコティック液晶に分けて論ずる。

2-1 背景

液晶材料の電気特性が注目されたのは、1972年に Heilmeyer らによって、液晶の display に対する応用の可能性が明らかになった時である。Heilmeyer らが注目したのは、イオン性の不純物を含むネマティック液晶に交流電界を印加すると、イオン種の運動により、光散乱が起こるという現象であった（動的散乱方式：dynamic scattering mode）¹⁷⁾。そのため、液晶、特に、ネマティック相でのイオン伝導が pattern formation の問題と絡めて、広範に議論されるようになった¹⁸⁾。その後、Heilmeyer らが見出した動的散乱方式はディスプレイとしては実用化されず、twist nematic mode 等の他の表示方式¹⁹⁾に取って代わられたが、液晶中での電気伝導が液晶ディスプレイの品質や耐久性に大きな影響を与えるため、ネマティック相でのイオン伝導に関しては広範な研究がなされてきた²⁰⁾。

それに対して、液晶中で半導体で見られるような電子伝導が進行する可能性は、1970年代の後半に Kusabayashi²¹⁾や Chapoi²²⁾らによって指摘され、液晶ポリマーでは電子伝導に基づく光伝導性が観測されたものの^{43, 44, 45)}、低分子液晶中での電子伝導が実験的に実証されるには至らなかった。そのため、筆者が本研究に着手した1990年代の前半までは、液晶ポリマーを除き、液晶、特に、棒状の分子からなる液晶相ではイオン伝導しか進行しないという考え方が支配的であった。

この状況に変化が見え始めたのが、J. Simon らによって、ディスコティックコラムナー相が一次元伝導体になりうるという指摘がなされた1980年代末の事である²³⁾。その後、N. Boden、D. Haarer らにより、triphenylene 誘導体の D_h 相において一次元的な電子伝導が進行する事が明らかにされた。ディスコティック液晶に比べて、より液体的な棒状液晶においても、本研究によって、電子伝導が進行する事が明らかとなった。現在、専らディスプレイ材料としてのみ用いられてきた液晶材料は、従来なかった新しいタイプの電子材料として再度脚光を浴び始めている。

2-2 ディスコティック液晶

1977年に Chandraskhar らによってディスコティック液晶が発見されて以来²⁴⁾、主としてその構造に興味を持たれていたが、1984年に J. Simon らがディスコテ

ティックカラムナー相を示すフタロシアニン誘導体を合成し、その一次元的な energy transfer について報告して以来²³⁾、ディスコティックカラムナー相でのカラム内での一次元的な電気伝導に興味を持たれるようになった。前述したように、ディスコティック液晶は中央の芳香環のコアがアルキル基の側鎖に取り巻かれた構造をしている。そのため、カラム内に π 電子のスタッキング構造が存在し、各カラム内スタッキングは電気伝導には不活性なアルキル側鎖によって分離されており、カラム内での一次元的な電気伝導が期待できる²³⁾。

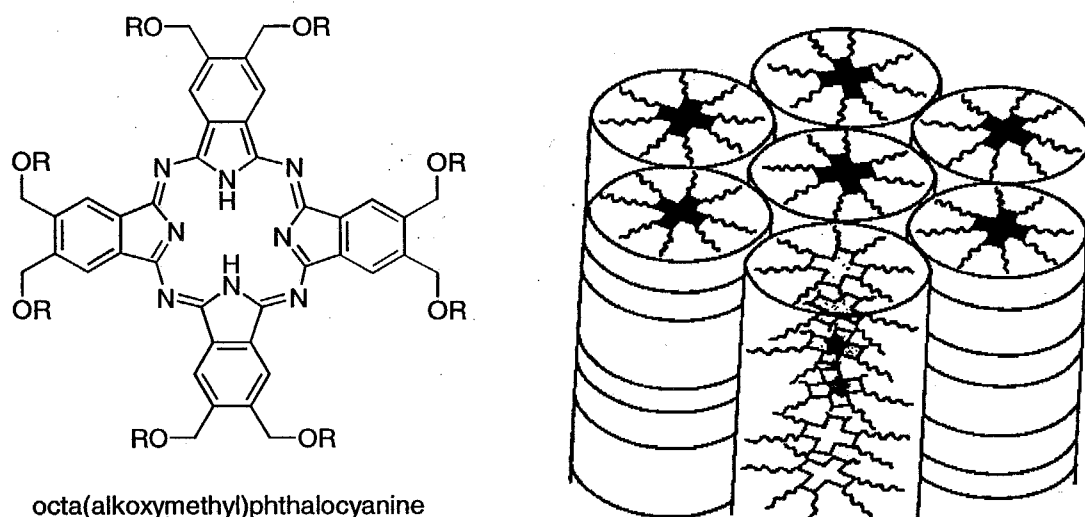
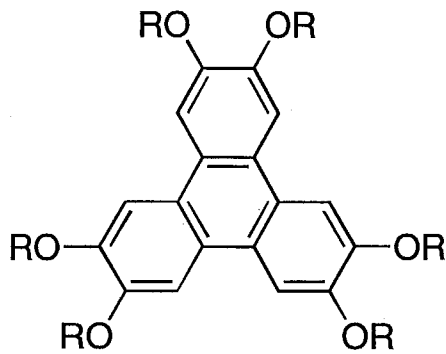


Fig. 1-6 Molecular structure of octa(alkoxymethyl)phthalocyanine and its stacking structure in D_h phase.

最初はドーピングした試料について測定が行われた。1987年、Keulenらによるヨウ素を添加した triphenylene 誘導体の電気特性²⁵⁾、Veberらによる TCNQ を添加した thiapyrylium salt の電気特性が調べられたが²⁶⁾、伝導機構や分子配向性が電気伝導に与える効果についてははっきりとした結論は得られなかった。N. Bodenらは triphenylene 誘導体に $AlCl_3$ をドーピングして交流伝導度測定を行い、その伝導度の周波数に対する依存性から、電気伝導機構は分散性の強いホッピング機構で、カラム内で一次元的な電気伝導が進行する事を示した。以上の研究ではキャリア移動度は不明であった²⁷⁾。



hexaalkoxytriphenylene

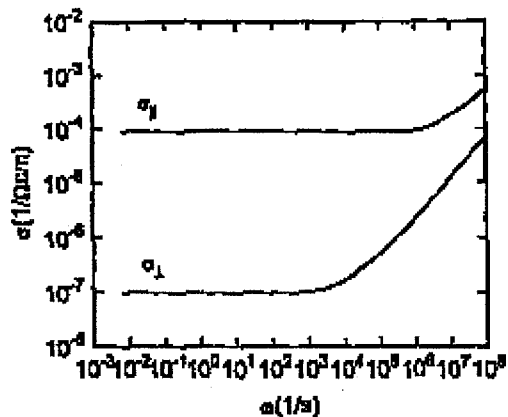
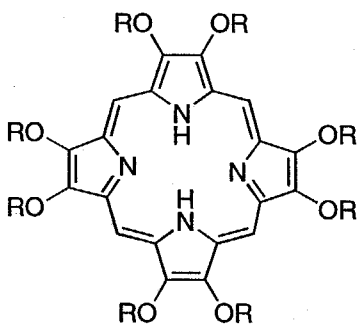


Fig. 1-7 Molecular structure of hexaalkoxytriphenylene and its ac conductivity as a function of frequency of electric field.

1991年には J. M. Warman らがポルフィリン誘導体の D_h 相での移動度が $6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であることをマイクロ波伝導度により示した²⁸⁾。彼らは引き続き、フタロシアニン液晶で検討を続け、同様に、移動度が $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達する可能性がある事を示した²⁹⁾。これによって、移動度の大体の値が明らかとなった。しかし、マイクロ波伝導度の測定では、キャリア密度の見積もりに問題があり、キャリアの符号は不明であった。また、得られた移動度は非常に狭い領域内での microscopic な移動度で、実際のデバイス作成上で問題となる $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度の領域での macroscopic な領域での移動度や電荷輸送特性は不明なままであった。



octaalkylporphyrin

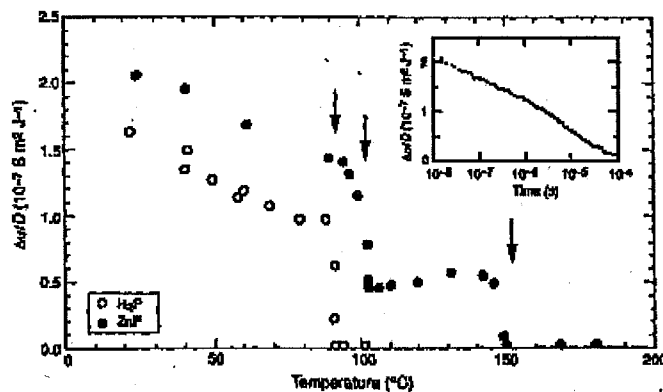


Fig. 1-8 Molecular structure of octaalkylporphyrin and its conductivity as a function of temperature. Discontinuous changes were observed in its conductivity at phase transition points.

これらの疑問に回答を与えたのが D. Haarer 率いる Bayreuth 大学のグループであった。彼らは 1993 年、TOF 法により、triphenylene 誘導体の D_h 相でのキャリア移動度を直接測定する事に成功し、ホールの移動度が $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、電界強

度、温度に対してほとんど依存せず、 D_h 相のカラム内で、band-like な伝導が進行している事を示した³⁰⁾。その後、1995年には、 D_h よりも高次のスタッキング構造を持つH相では移動度が $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達する事を示した³¹⁾。彼らは更に材料の幅を広げ、 D_p 相³²⁾、液晶ガラス相³³⁾、ディスコティックポリマー³⁴⁾での電荷輸送などを検討し、triphenylene系ディスコティック液晶が半導体的な挙動を示し、光伝導体として有望である事を明らかにした。

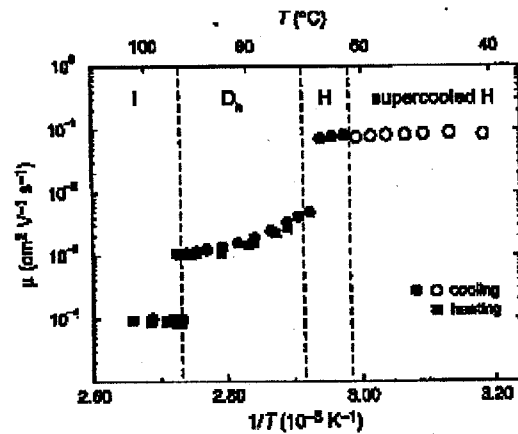
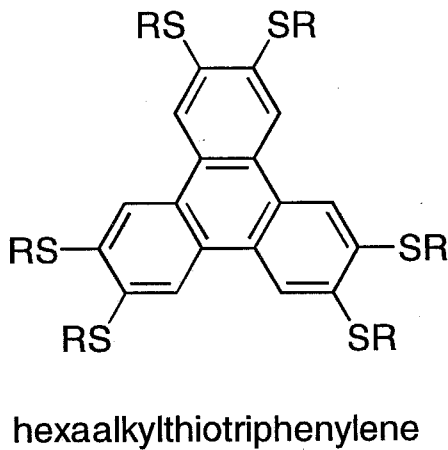


Fig. 1-9 Molecular structures of hexaalkylthiotriphenylene and its positive carrier mobility as a function of temperature. The mobility increased stepwise at each phase transition point, and reached up to the order of $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ in H phase.

1996年、Wendorfらは、ディスコティック液晶のホール輸送性に注目し、これをホール輸送層に用いた多層型の電界発光素子を作成した。*p*-cyanobenzoyloxy-pentaalkoxytriphenyleneの D_p 相において、液晶分子からの電界発光を確認した³⁵⁾。しかし、この材料はカラム軸方向には高い移動度を示すものの、カラム軸に垂直方向にはほとんど電荷輸送性を示さない。従って、電界発光はカラム軸が電極面に対して垂直の場合にのみおこり、そのため、第6章で述べるような偏光発光はできない。

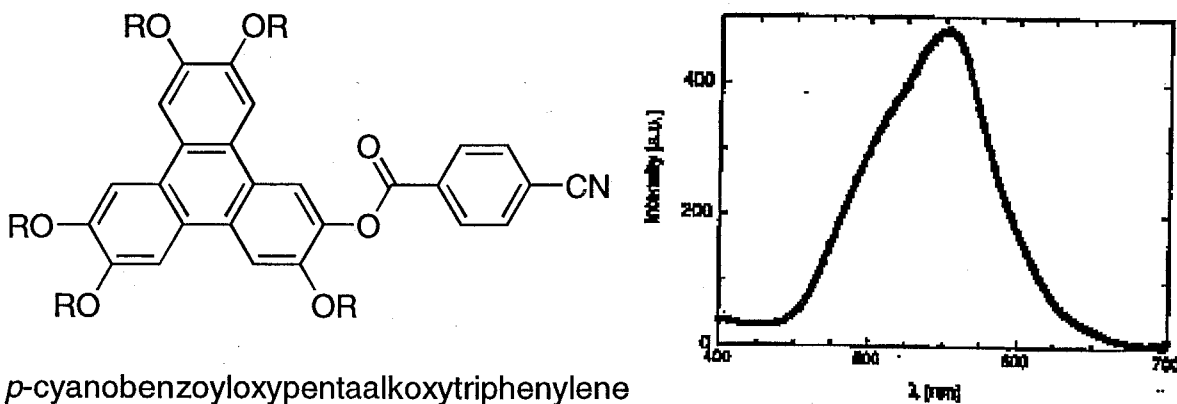


Fig. 1-10 Molecular structure of *p*-cyanobenzoyloxypentaalkoxytriphenylene and emission spectra of EL device based on this compound.

現段階では、ディスコティック液晶には材料選択の自由度が少なく、配向制御も必ずしも容易ではない。また、ホールに対しては良好な電荷輸送特性を示すものの、電子に対してはほとんど輸送性を示さない。実用材料として用いるにはまだまだ多くのハードルを越える必要がありそうである。

triphenylene 系液晶での電荷輸送特性をまとめると、

1. いずれの相 (D_h 、 D_p 、H 相) においても、ホールのみが輸送される。
2. 移動度は D_h 相で、 $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 D_p 相で $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、H 相で $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、キャリア移動度は分子のスタッキング構造に強く依存している。
3. 移動度は電界強度、温度に依存しない。ただし、ガラス状態では温度に対して複雑な依存性を示す。
4. 伝導は一次元的である。

2-3 棒状液晶

棒状液晶の電気特性が最初に注目されたのは1968年にHeilmeyerらによって、ネマティック液晶での動的散乱が液晶ディスプレイに有望である事が示された時である¹⁷⁾。彼らは *p*-azoxyanisole 等のネマティック液晶中でのイオン伝導について検討し、イオンの移動度が $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーであることを示した³⁶⁾。その後、液晶ディスプレイが twist-nematic 方式などのネマティック相での電気光学効果を利用し

た方式に移行するに伴い¹⁹⁾、研究の中心は代表的なディスプレイ用の液晶材料であるシアノビフェニル誘導体に移った。しかし、液晶に含まれるイオン性の不純物によるイオン伝導が観測されたのみで、イオンの移動度は $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーであった^{37, 38)}。

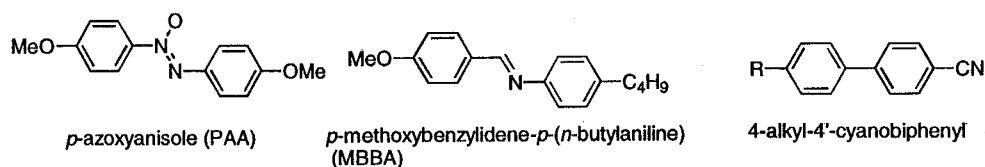


Fig. 1-11 Liquid crystal materials whose electrical properties were studied in their nematic phases.

棒状液晶においても、分子設計により、積極的に電子伝導を引き起こそうという試みも艸林らによって検討された。1984年、彼らは Fig. 1-12 に示すような分子内にカルバゾール部位やフルオレノン部位を持つ液晶を合成し、そのネマティック相における光伝導性を検討した^{39, 40, 41)}。しかし、電子伝導は観測されず、不純物や光分解生成物によるイオン伝導を見出したのみであった。ここでも、イオン種の移動度は $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーであった。

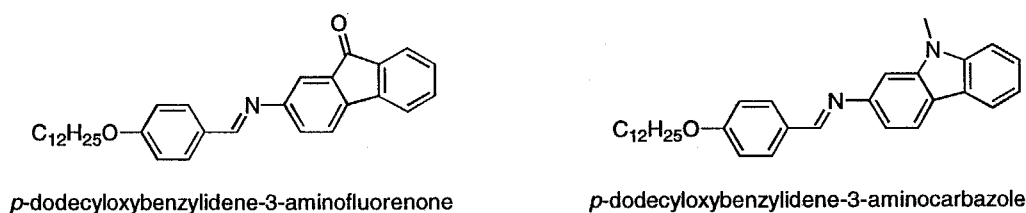


Fig. 1-12 Nematic liquid crystals which are designed as photoconductors by Kusabayashi's group.

また、Chapoi らは、Fig. 1-13 に示す典型的な電荷輸送分子であるカルバゾール誘導体を典型的な液晶シアノビフェニル系液晶に分散させた系での光伝導性について検討した。しかし、ここでも、電子伝導が進行しているという明確な証拠は得られなかった²²⁾。

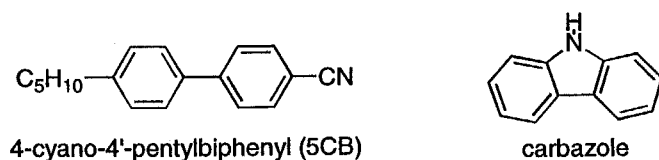
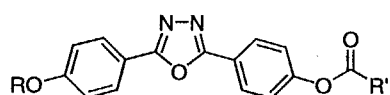
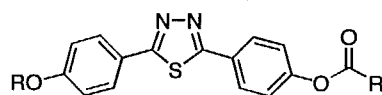


Fig. 1-13 Molecular structures of 5CB which is one of the most popular nematic liquid crystals and carbazole which is one of the most well-known moieties for carrier transport.

1995年、ディスコティック相での速い電子伝導が見出された事を受け、BASFのグループが色素を添加したオキサジアゾールやチオジアゾール誘導体(Fig. 1-14)のスメクティック相での光伝導性について検討した。その結果、スメクティック相において、等方相よりも大きな光電流が得られたが、相転移に伴う変化が不明確で、電気伝導機構に関する知見は得られなかった⁴²⁾。



2-alkoxyphenyl-5-alkanoyloxyphenyloxadiazole



2-alkoxyphenyl-5-alkanoyloxyphenylthiadiazole

Fig. 1-14 Molecular structures of oxadiazole and thiadiazole derivatives which were designed as smectic photoconductors.

このように、1990年代の半ばまでは、ディスコティック液晶とは異なり、棒状分子からなる液晶相においては、イオン伝導が進行するのみで、電子伝導を観測したという報告はなかった。材料を十分に精製できなかった事と、液晶が化学的に不安定であったためと考えられる。

2-4 高分子液晶

高分子液晶においても、光導電性ポリマーに液晶性を導入する事により、キャリアのホッピングサイトとなるペンダントグループの配向性を揃え、電荷輸送特性の向上を図ろうという試みがいくつか為されている。側鎖にポリビニルカルバゾール部を有する液晶ポリマーが主として検討されており、キャリア移動度は概ね $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、移動度は電界強度、温度に顕著に依存しており、これらの材料の電荷輸送特性はアモルファス系半導体に近い^{43, 44, 45)}。

3. 液晶材料の電子材料としての位置づけ

最後に、液晶材料の、半導体電子材料としての特色と期待される物性、予測される問題点についてまとめる。

液晶材料の最大の特徴は結晶的な性質と液体的な性質とを兼ね備えている事である。以下に、結晶的な性質から期待される事と、液体的な性質から期待される事を列挙する。

・結晶的な性質から期待される事

液晶相では結晶相で見られるような分子配向性を有するため、分子間の π 軌道の重なりが大きくなるため、キャリア移動度が向上する事が期待される。ただし、結晶相とは異なり、分子運動の自由度、分子配向の揺らぎが存在するので、これらの要因が電荷輸送にどのような影響を及ぼすのかに興味を持たれる。

また、分子の配向方向が揃っているので、光学的な性質のみならず、電子物性にも顕著な異方性が現れる可能性がある。従来の実用的な有機半導体はアモルファスであるため、物性は等方的であった。それに対して、本系では、物性の異方性を積極的に利用した使い方が可能であり、従来材料とは異なった応用が期待される。

・液体的な性質から期待される事

液晶材料は流動性を持つため、結晶材料では困難であった大面積薄膜を均一に作製する事が容易である。しかも、流動体を液晶セルとして使用するという方法論は材料の安定性、耐久性の面でも優れた方法論である。

また、結晶材料でしばしば電気特性を損なう構造欠陥、deep trap、空間電荷の問題が、液晶材料が持つ流動性、柔軟性のため、低減される可能性がある。

・予測される問題点

液晶材料が持つ流動性のため、不純物イオンによるイオン伝導が顕著に現われ、材料自身の電子伝導が隠れて見えない可能性がある。これは材料をどこまで精製できるかに依存するであろう。

また、低分子液晶は流動性があるため、自己保持膜にするのは難しい。これを解決するための一つの方法が二枚の電極基板に液晶材料を挟んで使用するというセル化技術であるが、電子写真感光体などのようにその方法が使えない場合も考えられる。

最後に強調しておく事としては、これまで液晶材料が使用されてきたのは液晶ディスプレイに対してであり、この場合には、液晶自身には(不純物に由来するイオン伝導を除いて)電気は流れず、その使用形態はpassiveであり、液晶材料は、分子配向を電場で制御できる誘電体として取り扱われている。それに対して本研究は液晶自身に電気を流すという、半導体材料としての、液晶のactiveな使用形態の開拓を目的としている。これによって液晶材料の、液晶ディスプレイ以外の応用分野を創製し、液晶材料を有機電子材料として新たに位置づけようとするものである。

4. 分子設計の重要性

上述したように、これまで、液晶性半導体を実現しようという試みはいくつかなされてきたが、triphenylene系液晶を用いた場合を除き、成功を収めたとはいえない。この原因の一つは、日本のKusabayashiグループの研究を除き、多くのグループが既存の物質を対象にして測定解析をおこなうというアプローチを取り、新たな物性の発現を狙った積極的な分子設計を行わなかった事である。既存の物質は多くの場合、偶然合成されたか、構造的興味で開発されたものであり、電子伝導を意識して作られたものではない。特に、calamitic液晶の場合には多くの化合物が液晶ディスプレイを意識して作られており、屈折率や誘電異方性に対する配慮は為されているが、電気伝導に関する配慮は一切為されていない。為されていたところで、せいぜい、イオン性の不純物の混入を抑えてイオン伝導を抑制しようという程度である。従って、既存の材料を対象として測定、解析を行った場合に、その材料が、注目している物性を理解するのに適した系であるという保証はどこにもない。

従って、本研究では物性を議論するために、既存の材料を用いずその物性を理解するのに適切な材料を設計、合成するところから出発した。そのさい考慮した事は、

1. 電子伝導を実現するには分子間の π 軌道の重なりを十分大きくする必要があるので、ネマティック液晶よりも、分子配向秩序が高いスメクティック液晶に注目した。
2. ディスプレー用に開発された液晶材料は電場によって分子配向を制御する必要があるため、大きな双極子モーメントを持つ。本研究では、電気特性を測定する際に電場を印加する必要があるため、それによって分子配向が変化しないほうが測定上都合がよい。また、大きな双極子モーメントは電荷輸送に複雑な影響を与える可能性がある事から、分子設計を行うに当たり、シアノ基のような大きな双極子モーメントを持つ官能基を導入せず、できる限り極性の小さな分子を設計するよう心がけた。
3. 電子伝導を観測しようとした場合に問題となるのは、イオン性の不純物が多く系に含まれている場合には、電子伝導がイオン伝導に隠れて観測できなくなる事である。そこで、イオン性の不純物の混入を防ぐため、イオン種を取り込みやすいシアノ基やアミノ基等の配位性の置換基を導入せず、化学的に安定な芳香環とアルキル鎖からなる分子を設計するようにした。

以上の考え方に基づき、分子設計を行った。

Appendix

1. 有機物中での電気伝導機構

A. バンド伝導¹³⁾

良く知られているように、バンド理論には二つの考え方がある。自由電子に結晶格子による周期ポテンシャルが加わる事によりバンドが形成されるという考え方と、原子軌道が融合する事によりバンドが形成されるという tight binding model である。分子同士の相互作用が弱く、電子が分子上に局在する傾向が強い有機物では後者のモデルのほうが適切である。

結晶のように、分子が相互に密接している場合には、分子間の π 軌道の重なりが十分に大きくなるため、バンドが形成される。結晶においては、バンド幅 W は、結晶格子中の二分子 i 、 j 間の transfer integral γ_{ij} 、隣接する分子の波動関数 Ψ_i 、 Ψ_j を用いて、

$$W = 2 \sum_{i \neq j} \gamma_{ij} \quad \gamma_{ij} = \int \Psi_i H \Psi_j dv \quad (1-1)$$

と表せる。この式からも明らかなように、バンド幅は分子間の相互作用に強く依存する。この際の電子の運動エネルギー $E(k)$ は電子の有効質量 m^* 、Planck 定数 h を用いて、

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (1-2)$$

これより、移動度 μ は素電荷 e 、平均自由行程 τ_c を用いて、

$$\mu = \frac{e \cdot \tau_c}{m^*} \quad (1-3)$$

ここで、有効質量 m^* は格子定数 a_c を用いて、 $m^* = \hbar^2 / (2 \cdot \gamma \cdot a_c^2)$ であるから、

$$\mu = \frac{2 \cdot \gamma \cdot a_c^2 \cdot e \cdot \tau_c}{\hbar^2} \quad (1-4)$$

と表せる。この式から明らかなように、移動度は γ 、すなわち分子間相互作用と、平均自由行程に依存する。また、バンド幅は γ に依存する事から、結果的に、バンド幅が大きくなれば、移動度も大きくなるという事がわかる。

しかし、有機物においては、一般に、分子間の軌道の重なりがそれほど大きくないため、分子がもっとも密にパッキングしている単結晶でさえも、バンド幅は非常に狭く、アントラセンの単結晶で 2 eV 程度である。従って、キャリア移動度も $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーで、シリコンや GaAs のような無機の半導体に比べれば非常に低い値となる。

有機材料においては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、テトラセン等の芳香族化合物の単結晶において、TOF 法 (第 2 章) による過渡光電流の測定から、バンド理論に基づく電子伝導が進行する事が見出されている。いずれの場合も、ホール、電子の移動度は $0.1 \sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーであり、電界強度に依存しない¹³⁾。また、温度に対しては、局在準位や格子運動の影響が顕著となる低温域を除くと、依存性は弱い。TOF 法によって得られた過渡光電流は矩形に近く、キャリアシートのドリフトがキャリアの Gaussian 型の拡散を伴いながら進行している事を示している。これらの電荷輸送特性は後述する disorder を含む系での電荷輸送特性と著しく異なっている。

以上述べたように、有機材料においても単結晶においてはバンド伝導が進行する。しかし、低分子蒸着膜、光導電性ポリマー、分子分散ポリマーなどの有機アモルファス固体では、disorder や長い分子間距離のため、分子間の π 軌道の重なりが十分でない。そのため、 γ が小さくなり、対応してバンド幅も狭くなる。Heisenberg の不確定性原理の要請により、

$$\tau_c \cdot W \geq \hbar \quad (1-5)$$

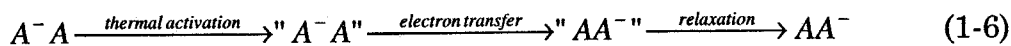
が成立するので、分子間相互作用が小さくなると、もはやバンドは成立しなくなり、電気伝導は局在したサイト間のホッピングで記述する必要が生じる。一般に、移動度が $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の場合はバンド理論が成り立つとされる。従って、芳香族化合物の単結晶の電荷輸送過程はバンド伝導とホッピング伝導の境界であり、それ以外の有機アモルファス材料ではバンド伝導ではなく、ホッピングモデルを用いる必要がある。

B. 秩序系でのホッピング伝導¹³⁾

有機材料は芳香族化合物の単結晶を除き、分子間の相互作用は弱く、分子軌道の重なりは十分に大きいとはいえない。そのため、バンドは成立せず、電気伝導は分

子上に局在したキャリアが分子軌道の重なりを介して分子間をホッピングするというホッピング伝導の形態を取る。このような伝導においては、キャリアの実体は分子上に局在したイオンラジカル種であり、キャリアのホッピングはイオンラジカル種と中性分子との間の電子の交換、すなわち、酸化還元プロセスとして表現できる。ホールの輸送においては、ホールの実体は中性分子の HOMO から電子を一つ取り除いたカチオンラジカルであり、電子は中性分子の LUMO に電子を一つ詰め込んだアニオンラジカルである。

一般に、ホッピング伝導では、キャリアのホッピングの time scale が 10^{-9} s であるのに対し、分子や原子の振動の time scale は 10^{-13} s、分子内電子移動の time scale は 10^{-15} s である。従って、分子の運動に対してキャリアはほとんど止まっているとみなせる。そのため、分子振動により、分子間の軌道の重なりが最大になった時に、キャリアがホッピングする。このような機構は *phonon-assisted hopping mechanism* と呼ばれる。電子を例にとって模式的に示すと下式のようになる。



“ ” は熱励起された活性状態で、この段階で分子間の電子移動が起こるものと考えられる。電子移動の速度は活性化状態での分子軌道の重なりに依存する。活性化状態において、時間 t 内に電子が移動する確率 P_h は時間依存摂動理論から、hopping frequency ν_h を用いて、

$$P_h(t) = \sin^2 \pi \cdot \nu_h \cdot t \quad (1-7)$$

と表せる。 ν_h は分子間の相互作用に依存しており、二つの分子の波動関数を Ψ_1 、 Ψ_2 とすると、それらの重なり積分 α 、クーロン積分 β 、交換積分 γ を用いて、

$$\nu_h = \frac{2|\gamma - \alpha\beta|}{h(1 - \alpha^2)} \quad \alpha_{ij} = \int \Psi_i \Psi_j dv, \quad \beta_{ii} = \int \Psi_i H \Psi_i dv, \quad \gamma_{ij} = \int \Psi_i H \Psi_j dv \quad (1-8)$$

活性化状態形成に必要なエネルギーを ΔE_{ac} とすると、全体のホッピング確率 P は、

$$P = \nu_h \exp\left(-\frac{\Delta E_{ac}}{kT}\right) \quad (1-9)$$

P と格子定数 a_c を用いて、拡散定数 D は

$$D = Pa_c^2 \quad (1-10)$$

となる。Einstein の関係式から移動度 μ は

$$\mu = -\frac{e}{kT} D = \frac{e \cdot a_c^2}{kT} \nu_h \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{ac}}{kT}\right) = \mu_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{ac}}{kT}\right) \quad (1-11)$$

このように、phonon-assisted hopping の場合には、移動度は温度に対してアレニウス型の依存性を示す事になり、活性化状態の形成が律速過程となる。従って、活性化エネルギーは活性化状態形成のエネルギーに対応する。分子の振動緩和時間は通常 10^{13} s^{-1} である。したがって、分子間相互作用が強い場合には $\nu_h > 10^{13} \text{ s}^{-1}$ となり、活性化状態内での電子移動が律速となる。

C. 乱れた系でのホッピング伝導¹⁴⁾

分子分散ポリマーのような系内に構造的な disorder を含むアモルファスは非常に特異な電荷輸送特性を示し、多くの場合、前節で述べた単純なモデルでは説明できない。有機アモルファス材料での電荷輸送特性に関して特徴的な事は、移動度が電界強度に依存する事、温度に対してアレニウス型ではない依存性を示す事、キャリア輸送の分散性が非常に大きく、通常の拡散では説明できない事などである。こういった異常な挙動を説明するためにいくつかのモデルが提案されている。

I. キャリア移動度の電界強度・温度依存性

I-a. Gill の経験式⁴⁶⁾

有機アモルファス固体においては多くの場合、キャリア移動度は電界強度の平方根に依存し、温度に対して、Arrhenius 型の依存性を示す。各電界強度で、キャリア移動度の温度依存性をプロットすると、Fig. 1-5 に示すようなプロットが得られる。そこで、Gill は

$$\mu = \mu_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_0 - \beta_{FF} \sqrt{F}}{kT_{eff}}\right) \quad \frac{1}{T_{eff}} = \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \quad (1-12)$$

のような、経験式を導入し、PVK/TNF 電荷移動錯体の電荷輸送特性を説明できる事を示した⁴⁶⁾。k は Boltzmann 定数、F は電界強度、 E_0 は $F=0$ における活性化エネ

ルギー、 T_0 は各電界強度において Arrhenius plot が一点で交わる温度、 μ_0 は $T = T_0$ における移動度である。この原因は、ホッピングに必要とされるポテンシャル障壁が電荷強度により低減されるため、ホッピング速度が増大するものと考えられる (Pool-Frenkel 効果)。すなわち、電場 E においては、ポテンシャル障壁は $\beta_{PF}\sqrt{E}$ だけ低下する。

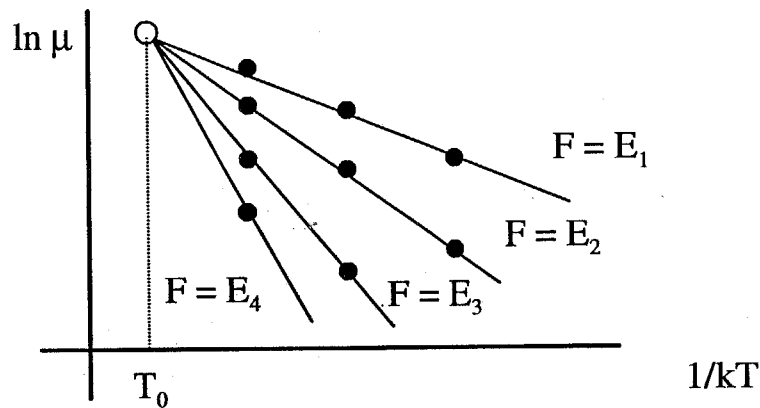


Fig. 1-15 Schematic plot of carrier mobility as a function of temperature based on Gill's equation

多くの有機アモルファス固体において、Gill の経験式が成り立つ事が知られている。しかし、 T_0 、 μ_0 の物理的な意味は不明確である上に、Pool-Frenkel 効果が発現するためには、帯電したサイトが非常に高濃度に系内に存在せねばならない、といった問題点がある。

I-b. Disorder モデル ⁴⁷⁾

アモルファス材料においては、結晶相と異なり、構成分子(あるいは原子)の配列に秩序がない。従って、分子間距離にばらつき (disorder) があるため、分子間の軌道の重なりにもばらつきが生じる。それに加えて、各ホッピングサイトが置かれているミクロな環境は異なっている。そのため、各サイトのエネルギーレベルにはばらつきがみられる。

H. Bässler らはアモルファス固体中の hopping site の位置の disorder (off-diagonal disorder) とエネルギーレベルの disorder (diagonal disorder) に注目し、それらが独立にキャリアのホッピングに影響を及ぼすと仮定し、Monte Carlo シミュレーションを行い、以下の関係を得た ⁴⁷⁾。

$$\mu(\hat{\sigma}, \Sigma, E) = \mu_0 \cdot \exp\left[-\left(\frac{2}{3}\hat{\sigma}\right)^2\right] \cdot \exp\left[C(\hat{\sigma}^2 - \Sigma^2) \cdot \sqrt{E}\right] \quad \Sigma \geq 15$$

$$\mu(\hat{\sigma}, \Sigma, E) = \mu_0 \cdot \exp\left[-\left(\frac{2}{3}\hat{\sigma}\right)^2\right] \cdot \exp\left[C(\hat{\sigma}^2 - 2.25) \cdot \sqrt{E}\right] \quad \Sigma < 15 \quad (1-13)$$

$$\hat{\sigma} = \frac{\sigma}{kT}, \quad \sigma = \frac{3}{2}kT_0$$

ここで、Fig. 1-16 に模式的に示すように、 Σ は位置の disorder、 σ は状態密度(DOS)の幅、 T_0 はそれに対応する温度、 μ_0 はエネルギー的な disorder が消滅した時の仮想的な移動度である。

ここで注目すべきことは、 $\hat{\sigma}^2 \rightarrow \Sigma^2$ で、移動度の電界強度に対する依存性が消滅する事である。すなわち、分子間距離の disorder と分子のエネルギーレベルの disorder が非常に小さくなると、移動度の電界強度に対する依存性が消滅する可能性がある事を示している。従って、液晶系のように分子の位置、および、エネルギーレベルの disorder が小さいと期待される系での移動度の電界強度、温度依存性がどのようになるかに興味を持たれる。

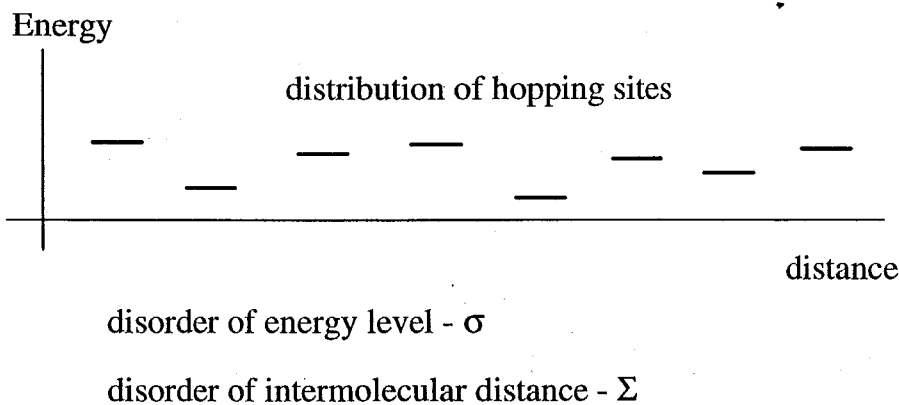


Fig. 1-16 Schematic diagram of disorder model

このモデルの特徴は、移動度の電界強度、温度依存性を測定する事により、容易に位置やエネルギーの disorder に関する情報が得られ、この情報をポリマーの配向性などの材料の構造に還元できるという点である。そのため、多くのアモルファス有機固体での電荷輸送特性がこのモデルに基づいて解析されている。問題点としては、電荷輸送特性が抽象的な disorder パラメーターに還元されてしまうため、分子の構造に関する情報は含まれておらず、分子レベルの材料設計には必ずしも有効でないという点である。

I-c. Small polaron モデル 48)

有機アモルファス固体中での電荷輸送過程は電荷輸送分子の酸化還元をくり返して表現される。酸化還元の際に、分子構造に変化が生じるため、キャリアと格子の歪みの間に相互作用が生じ、電荷輸送に影響を与える事になる。このような場合のキャリアの挙動は polaron として記述する事ができ、キャリア輸送過程は polaron の構造緩和過程によって支配される事になる。

Schein らは移動度 μ を分子間距離 r 、電界 E 、温度 T の関数と考え、

$$\mu(r, T, E) = a_0 r^2 \exp[f_1(r)] \exp\left[-\frac{E_0(r)}{kT}\right] \exp\left[\beta E^{\frac{1}{2}} \left\{\frac{1}{kT} - \frac{1}{kT_0(r)}\right\}\right] \quad (1-14)$$

なる式を導いた。Small polaron 理論から、

$$E_0(r) = \frac{E_p}{2} - J \quad (1-15)$$

$$a_0 \exp[f_1(r)] = \frac{e}{kT} P \left(\frac{\omega}{2\pi}\right) \quad (1-16)$$

ここで、 E_0 はホッピングの活性化エネルギー、 E_p は polaron binding energy、 J は transfer integral、 ω は phonon frequency、 P はサイト間のエネルギーレベルが一致した時の電荷移動確率であり、 J^2 に比例する。この式の意味するところは、分子振動により、分子のエネルギーレベルが揺らいでおり、偶然、隣接する分子のエネルギーレベルが一致した時に、キャリアが確率 P でホッピングするということである。この際、軌道間の相互作用により、活性化エネルギーが低下する。

本理論では、 $P=1$ の断熱領域と $P < 1$ の非断熱領域に分けられる。前者では、分子間の相互作用が大きく、 J の値は大きく、活性化エネルギーに大きな影響を与える。従って、活性化エネルギーは J を介して分子間距離 r に依存する事になる。

それに対して、後者の非断熱領域では分子間の相互作用が弱く、 J は E_p に比べて、ほとんど無視できる。従って、活性化エネルギーは分子間距離に依存しない。

本理論は、キャリア移動度の活性化エネルギーの分子間距離依存性を説明できる。しかし、

1. 実験から得られた ω 、 J の値が大きすぎる。

2. 移動度が電界強度の平方根に依存する事を説明できない。
3. 局所的な分子振動がカップリングしても分子のエネルギーレベルにはそれほど大きな影響を与えない。
4. アモルファス系の disorder が全く考慮されていない。

といった問題点を持つ。そのため、分子の性質が考慮されているため、実験結果を分子設計に還元できるという長所にも係わらず、Gill のモデルや disorder モデルに比べると一般的ではない。

II. 電荷輸送の分散性 — Scher-Montroll モデル⁴⁹⁾

系内に disorder やキャリアのトラップが全くなければ、キャリアはガウス型の拡散をしながら試料中をドリフトする。従って、TOF の過渡光電流波形は矩形に近い形になる。

ところが、アモルファス材料においては、しばしば、Fig. 1-7 に示すような、transit time に対応する変極点が不明確で初期の電流値の減衰と transit time の後の電流値の tailing が顕著な過渡光電流波形が得られる。これは分散型伝導と呼ばれるもので、系内の disorder やキャリアトラップのため、キャリアシートが広がってしまうためである。このような場合には、過渡光電流波形の両対数プロットを取ると、過渡光電流波形は二本の交差する直線で近似でき、それらの交点が transit time に対応する。従って、過渡光電流 $I(t)$ は

$$\begin{aligned} I(t) &\propto t^{-(1-\alpha)} & t \leq t_T \\ I(t) &\propto t^{-(1+\beta)} & t \geq t_T \end{aligned} \tag{1-17}$$

と近似できる。ここで、 $0 < \alpha, \beta < 1$ である。

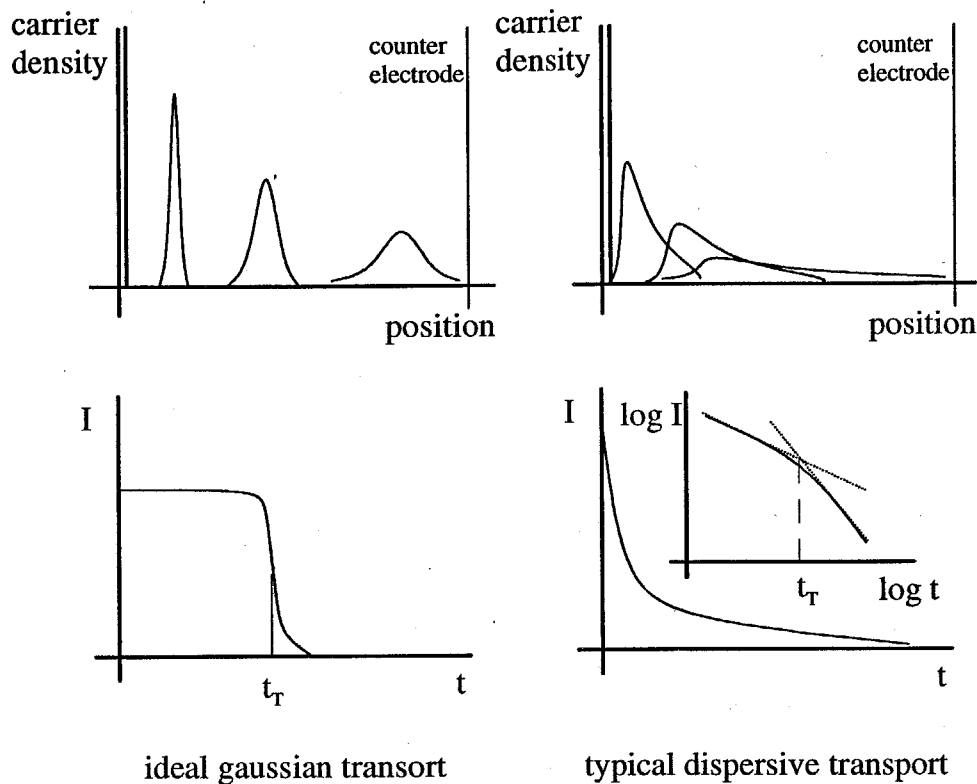


Fig. 1-17 dispersive transport caused by dispersion of carrier sheet

Scher と Montroll は同じエネルギーレベルのホッピングサイトが空間的にランダムに分布しているとして、hopping time の分布関数 $\Psi(t)$ が

$$\Psi(t) \propto t^{-(1+\alpha)}, \quad \alpha = \beta = \frac{1}{3} \eta \left[\ln \left(\frac{t}{t_T} \right) \right]^2, \quad \eta = (\gamma \rho)^{-3} \quad (1-18)$$

と表される事を示した⁴⁹⁾。ここで、

ρ は分子間距離、 γ は分子の波動関数の局在半径である。

この理論はアモルファス固体中での電荷輸送をうまく説明できる事もあるが、しばしば、 $\alpha = \beta$ が成立しない (β が非常に小さく、TOF の過渡光電流波形の tail が非常に長い)、 α が電界や温度に依存するといった問題が生ずる。

D. イオン伝導¹⁵⁾

有機固体材料では、イオン種の拡散定数は非常に小さく、イオン自身のドリフトによるイオン伝導は特殊な材料を除いて無視できる。しかし、液体や液晶のような

流動相では電子伝導のみならず、イオン種自身のドリフトに基づくイオン伝導も無視できない。多くの場合、イオン伝導においてはイオンの移動度は系の粘性に依存し、イオン半径を r 、イオンの移動度を μ 、粘性を η とすると、

$$\mu \cdot \eta^m = \frac{e}{6\pi r} \quad m = 1 \sim 2 \quad (1-19)$$

が成り立つ(Walden 則)¹⁵⁾。

通常、イオンの移動度は温度に対して Arrhenius 型の依存性を示す。このような挙動は、イオンの移動が液体の自由体積形成によって進行しているためで、このプロセスは系の粘性に依存する。従って、イオンの移動度の温度依存性は粘性の温度依存性を反映していることになる¹⁵⁾。

2. 液晶材料の特徴

液晶材料は分子の配向秩序に対応した多様な相を示し、その相における分子の配向秩序、分子間の相互作用が電荷輸送機構に大きな影響を与える事が期待される。そこで、本節では、主要な液晶相での分子配向秩序と構造について概観する。

液晶相は結晶相と液体の中間に出現する中間相の一つである。液晶相においては、液体的な流動性が存在するにも係わらず、結晶的な分子配向秩序も存在し、その配向秩序に対応した種々の液晶相が存在する。このような液晶相を示す材料を液晶材料と称する。また、単一の材料で複数の液晶相を示す物質も存在し、複数の化合物の混合物で液晶相を示すものも存在する。原則として、通常の液体である等方相を冷却していくと、配向秩序の低い相から高い相へと相転移して行き、最後に、結晶化する。

Fig. 1-3 に棒状の分子からなる種々の液晶相 (calamitic system)での分子配向秩序を模式的に示す。最も配向秩序の低い相が、ネマティック(N)相で、この相では director の配向秩序は存在するものの、各分子の重心位置はランダムである。流動性は大きく、director は秒オーダーの time scale で揺らいでいる。それに対して、スメクティック相では配向秩序が高次になり、層状構造が形成される。この相では、結晶相とは異なり、分子の分子軸周りの回転、相の adulation、層間のずれ運動等の分子運動の自由度が残っている。スメクティック相は層内での分子配向秩序に対応して更にいくつかの相(スメクティック A(SmA)相、スメクティック B(SmB)相、.....)に分類されている⁵⁰⁾。

本論文で取り扱うスメクティック相では分子はスメクティック層に対して垂直である。Fig. 1-3 に関連した相を図示した。分子配向秩序の低い方から高いほうへ列

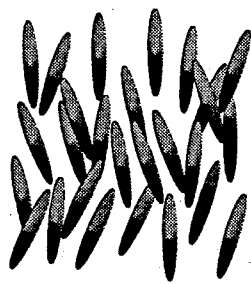
挙すると、

SmA 相 層内の分子の位置はランダムである。分子軸周りの分子回転が可能である。スメクティック層間での分子位置の相関はない。

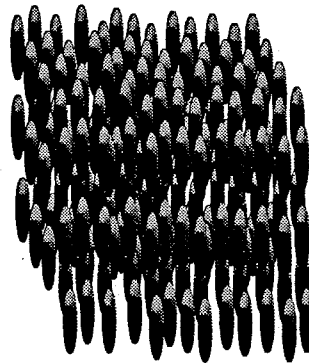
SmB 相 層内の分子の位置は hexatic である。分子軸周りの分子回転が可能である。スメクティック層間では分子の位置の相関はない。

SmE 層 層内の分子の位置は rectangular である。分子軸周りの flapping 運動が許されている。スメクティック層間で分子位置の相関が存在する。液晶相というよりも柔軟性結晶に近い相である。

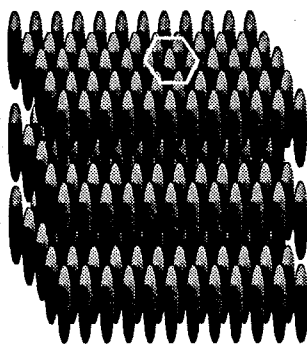
これらの相以外に、分子の配向方向がスメクティック層法線に対して傾いている SmC 相、SmF 相、SmG 相、光学的に等方的な SmD 相などが知られている。



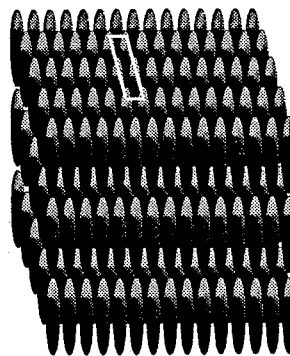
Nematic phase
(uniaxial alignment)



SmA phase
(random alignment in layers)



SmB phase
(hexatic alignment)



SmE phase
(rectangular alignment)

Fig. 1-18 Various liquid crystal phases consisting of rod-like molecules (calamitic system)

棒状の分子以外にも、円盤状の分子が液晶相が示す事は de Gennes によって 70 年代のはじめに予言されていたが⁵¹⁾、1978 年の Chandrasekhar らによるディスコティック相の発見以降²⁴⁾、精力的に研究が行われている。

Fig. 1-4 に、主なディスコティック相の構造を示す⁵²⁾。分子配向秩序の最も低いのが disconematic (N_D)相であり、discotic columnar 相では 1 次元的なカラム構造が形成される。カラム構造の配列に対応して、discotic hexagonal (D_h)相、discotic rectangular (D_r)相、discotic plastic (D_p)相、helical (H) 相などが知られている。

- N_D 相 円盤状分子の法線には配向秩序が存在するが、分子の重心位置はランダムである。calamitic system でのネマティック相に対応する。
- D_h 相 円盤状分子が 1 次元的なカラム構造を形成し、そのカラムが hexagonal に配列しているもの。カラムの変形、回転、カラム内での分子回転の自由度は残っているが、calamitic system に比べると流動性は低く、結晶に近い。
- D_r 相 カラムが rectangular に配列しているもの。通常はカラム軸に対して分子法線が傾いている。カラム自身の変形や回転の自由度は残っている。
- D_p 相 カラム構造がかなり rigid になり、カラム自身の変形はほとんど起こらない。カラム自身の回転とカラム同士の slide 運動は可能である。
- H 相 カラム内の分子のパッキングが非常に密になり、分子が螺旋を巻きながらカラム中に配列する。この相になると、ほとんど結晶相と区別がつかない。

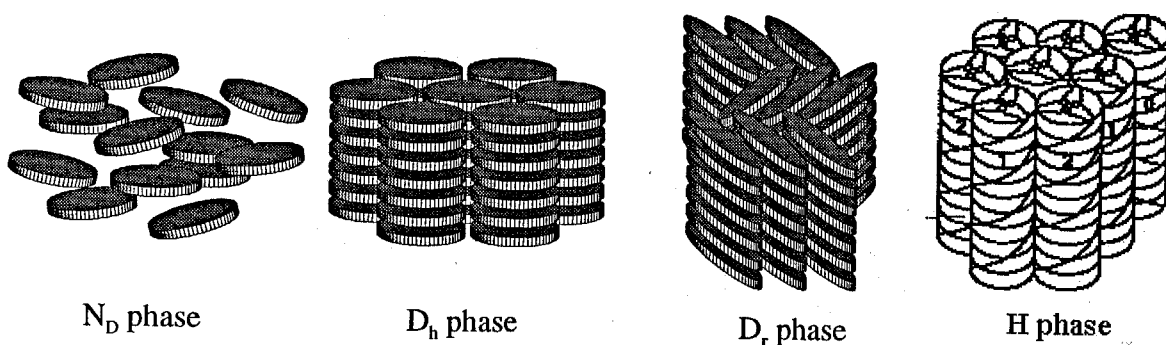


Fig. 1-19 discotic mesophases

References of 1st chapter

- 1) J. Hanna and I. Shimizu, *MRS Bull.*, **21**, 35 (1996).
- 2) Y. Hamakawa, *Phys. Status Solidi*, **b**, 15 (1996).
- 3) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahara, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Nozaki, H. Umemoto, M. Sano, K. Chocho, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L627 (1998).
- 4) P. M. Borsenberger and S. O. Weiss, *Organic Photoconductors for Imaging Systems* (Marcel Dekker, Inc., New York, 1993).
- 5) C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
- 6) J. Simon and J. J. André, *Molecular Semiconductors* (Springer Verlag, Berlin, 1993).
- 7) A. Pacchettino, *Acad. Lincei, Rendiconti*, **15**, 355 (1906).
- 8) D. D. Eley, *Nature*, **162**, 819 (1948).
- 9) H. Akamatsu and H. Inokuchi, *J. Chem. Phys.*, **18**, 810 (1950).
- 10) H. Akamatsu, H. Inokuchi, and Y. Matsunaga, *Nature*, **173**, 168 (1954).
- 11) H. Högl, O. Sus, and W. Neugebauer, *German Patent*, **1,068**, 115 (1959).
- 12) J. Mizuguchi, *J. Phys. Chem.*, **99**, 16217 (1995).
- 13) J. D. Wright, *Molecular Crystals* (Cambridge University Press, Cambridge, 1987).
- 14) M. van de Auweraer, F. C. Schryver, P. M. Borsenberger, and H. Bässler, *Adv. Mater.*, **6**, 199 (1994).
- 15) O. Gzowski, *Nature*, **194**, 173 (1962).
- 16) W. F. Schmidt and A. O. Allen, *J. Chem. Phys.*, **50**, 5037 (1969).
- 17) G. H. Heilmeyer and P. M. Heymen, *Phys. Rev. Lett.*, **18**, 583 (1967).
- 18) W. Helfrich, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **21**, 187 (1973).
- 19) M. Schadt and W. Helfrich, *Appl. Phys. Lett.*, **18**, 127 (1971).
- 20) M. Yamashita and Y. Amemiya, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**, 1513 (1978).
- 21) S. Kusabayashi and M. M. Labes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **7**, 359 (1969).
- 22) L. L. Chapoi, D. K. Munck, K. H. Rasmussen, E. Juul, H. Diekmann, and R. K. Sethi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **105**, 353 (1984).
- 23) D. Markovitsi, T. Tran-Thi, V. Briois, J. Simon, and K. Ohta, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2001 (1988).
- 24) S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiba, and K. A. Suresh, *Pramana*, **9**, 471 (1977).

- 25) J. van Keulen, T. W. Warmerdam, R. J. M. Nolte, and W. Drenth, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **106**, 534 (1987).
- 26) V. Gionis, H. Strzelecka, M. Veber, R. Kormann, and L. Zuppiroli, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **137**, 365 (1986).
- 27) N. Boden, R. Bushby, J. Clements, M. V. Jesudason, P. F. Knowles, and G. Williams, *Chem. Phys. Lett.*, **154**, 613 (1989).
- 28) P. G. Schouten, J. M. Warman, M. P. de Haas, M. A. Fox, and H. L. Pan, *Nature*, **353**, 736 (1991).
- 29) P. G. Schouten, J. M. Warman, M. P. de Haas, C. F. van Nostrum, G. H. Gelink, R. J. M. Nolte, M. J. Copyn, J. W. Zwikker, M. K. Engle, M. Hanack, Y. H. Chang, and W. T. Ford, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6880 (1994).
- 30) D. Adam, F. Closs, T. Frey, D. Funhoff, D. Haarer, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher, and K. Siemensmeyer, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 457 (1993).
- 31) D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häußling, K. Siemensmeyer, K. H. Eitzbach, H. Ringsdorf, and D. Haarer, *Nature*, **371**, 141 (1994).
- 32) J. Simmerer, B. Glüsen, W. Paulus, A. Kettner, P. Schuhmacher, D. Adam, K. H. Eitzbach, K. Siemensmeyer, J. H. Wendorf, H. Ringsdorf, and D. Haarer, *Adv. Mater.*, **8**, 815 (1996).
- 33) D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häußling, W. Paulus, K. Siemensmeyer, K. H. Eitzbach, H. Ringsdorf, and D. Haarer, *Adv. Mater.*, **7**, 276 (1995).
- 34) I. Bleyl, C. Erdelen, K. H. Eitzbach, W. Paulus, H. W. Schmidt, K. Siemensmeyer, and D. Haarer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **299**, 149 (1997).
- 35) T. Christ, B. Glüsen, A. Greiner, A. Kettner, R. Sander, V. Stümpfen, V. Tsukruk, and J. H. Wendorf, *Adv. Mater.*, **9**, 48 (1997).
- 36) G. Derfel and A. Lipski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **55**, 89 (1979).
- 37) H. Mada, S. Ohnoya, H. Endoh, and H. Fukuro, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L1114 (1996).
- 38) S. Murakami, H. Naito, M. Okuda, and A. Sugimura, *J. Appl. Phys.*, **78**, 4533 (1995).
- 39) K. Okamoto, S. Nakajima, M. Ueda, A. Itaya, and S. Kusabayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3345 (1983).
- 40) K. Okamoto, S. Nakajima, M. Ueda, A. Itaya, and S. Kusabayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3835 (1983).

- 41) Y. Shimizu, K. Shigeta, and S. Kusabayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **140**, 105 (1984).
- 42) F. Closs, K. Siemensmeyer, T. Frey, and D. Funhoff, *Liquid Crystal*, **14**, 629 (1993).
- 43) M. Lux and P. Strohmriegel, *Makromol. Chem.*, **188**, 811 (1987).
- 44) T. Ikeda, H. Mochizuki, Y. Hayashi, M. Sisido, and T. Sasakawa, *J. Appl. Phys.*, **70**, 3689 (1991).
- 45) T. Ikeda, H. Mochizuki, Y. Hayashi, M. Sisido, and T. Sasakawa, *J. Appl. Phys.*, **70**, 3696 (1991).
- 46) W. D. Gill, *J. Appl. Phys.* **43**, 5033 (1972).
- 47) H. Bäessler, *Phys. Stat. Solidi*, **b**, **175**, 15 (1993).
- 48) J. X. Mack, L. B. Schein, and A. Peled, *Phys. Rev. B*, **39**, 7500 (1989).
- 49) H. Scher and E. W. Montroll, *Phys. Rev. B*, **12**, 2445 (1975).
- 50) G. W. Gray and J. W. Goodby, *Smectic Liquid Crystals* (Leonard Hill, Glasgow, 1984).
- 51) P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon Press, Oxford, 1974).
- 52) S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, **14**, 3 (1993).

第2章 液晶の相構造と物性評価の手法

本章では本研究で用いた材料の評価方法について、材料の構造の評価方法と材料の光、電子物性の評価方法に分けて解説する。

1. 材料の設計、合成と分子の構造評価

電子材料の物性を議論する以前に、その材料の分子構造、および、分子の凝集構造を明確にする必要がある。本節では、用いた材料の分子構造、分子の凝集構造に関する知見を得るための評価方法を取り上げる。

1-1 分子力場計算と分子軌道法

分子設計を行うに当たり、分子の電子的な性質を予測するのは重要な事である。本研究では、分子の形を分子力場計算(MM2)で、分子の HOMO、LUMO レベル、イオン化ポテンシャル、電子親和力を半経験的分子軌道法(MOPAC 93、AM1 Hamiltonian)を用いて計算し、分子設計の指針とした。

分子力場計算は Allinger らによって提案されたものであり、分子に含まれる結合を振動子とみなし、結合が平衡位置から伸びたり、振じれたりすることによる歪みのエネルギーを計算し、これを最適化することにより、最安定配座をもとめる方法である。分子の生成熱、歪みエネルギー、最安定配座を求める事ができる。

半経験的分子軌道法は Pople らによって提案されたもので²⁾、Schrödinger 方程式をそのまま計算せず、一部を実験から得られた経験的なパラメーターに置き換えて計算を簡略化する方法である。 π 電子共役系の計算に威力を発揮する。HOMO、LUMO レベル、イオン化ポテンシャル、電子親和力、双極子モーメント、などを容易に計算する事ができる。ただし、ここで得られる値は孤立した分子一つ当たりの値であり、凝集状態では分子間相互作用のため、実際に評価を行う結晶相、液晶相、等方相での実際の値とは異なる事が十分考えられ、注意を要する。

1-2 合成および、精製

有機半導体は無機半導体とは異なり、通常は wet process で作製される。従って、反応の途中では、溶媒や副生成物などの不純物の混入は避けられない。従って、反応中は、不純物に対する注意は反応試剤が分解しない程度に留め、反応停止後、素生成物をカラムクロマトグラフィーや再結晶によって生成した。

カラムクロマトグラフィーには吸着剤としてシリカゲル(Merck PF-506)を用い、展開溶媒には市販の1級溶媒を用いた。再結晶に用いたヘキサン、トルエンは市販の1級溶媒をCaH₂から蒸留した後、ミリポアフィルター(Advantech millipore filter, pore size 0.45 μm)を通して微細なdustを除去したものをを用いた。

1-3 核磁気共鳴 (NMR) ³⁾

有機分子の構造を決定するために、本法を用いた。有機化合物に磁場を印加すると原子核スピンの方向に応じて、エネルギー準位が分裂する(Zeeman split)。この分裂幅はラジオ波程度である。従って、有機物に磁場を印加しながらラジオ波を照射し、その共鳴周波数を求める事により、この分裂幅を求める事ができる。この分裂幅やスピン間の相互作用が各原子が置かれている化学的な環境に依存することから、分子構造に関する情報を得る事ができる。測定には¹H NMR (JEOL 270: 270 Hz)を用いた。溶媒としてはCDCl₃を、内部標準として、tetramethylsilaneを用いた。

1-4 赤外吸収スペクトル ³⁾

有機化合物の官能基を検出するために本法を用いた。化学結合の振動エネルギーは赤外域にある。有機化合物に、化学結合の振動に対応する赤外線を照射すると共鳴吸収が起こる。従って、赤外線吸収スペクトルから、有機化合物が含む化学結合に関する情報が得られる。赤外吸収スペクトルの測定にはPerkin-Elmer 1760Xを用いた。

2. 液晶材料の評価

序論でも述べたように、有機材料、特に、結晶や液晶のような分子配向性を有する材料は超分子材料としての側面があり、その物性は単一の分子の性質ではなく、分子の凝集体としての性質である。従って、その物性の理解には、分子構造だけではなく、構成分子がどのように配列していて、それがどのように光電子物性に反映されているかが重要となる。

2-1 偏光顕微鏡 ⁴⁾

液晶材料は光学的な異方性を持つため、偏光を入射すると偏光面が回転する性質がある。従って、試料ステージの上下に偏光板を一枚ずつ配置した偏光顕微鏡を用

いて液晶セルを観察すると、各液晶相特有の texture が観察される。この texture から、液晶相の同定が可能である。

本研究では、主として、標準物質との混和性試験により、相の同定を行った。本法は、相を同定しようとしている物質と標準物質とを混和した時に、全濃度領域で混和すれば、二つの相は同じ相である、という原則に基づいた方法で、液晶相の同定に非常にしばしば用いられる方法である。しかし、混和すれば同じ相であるという事はいえども、混和しないからといって、異なった相とは限らないので注意が必要である。より決定的な相の同定法として、次節で示す X 線回折法がしばしば用いられる。

2-2 X 線回折⁵⁾

液晶材料は結晶と同様に、分子配向秩序を持つので、波長 0.1 nm 程度の X 線を照射すると、回折が起こる。この回折角から液晶相の秩序構造に関する情報が得られる。

Fig. 2-1 に各相での X 線回折パターンの略図を示す。ネマティック相においては、二箇所にはローが現われ、低角側は分子長に、高角側は隣接分子間距離に対応する。ネマティック相では、分子は一軸配向しているに過ぎないので、回折線はブロードである。

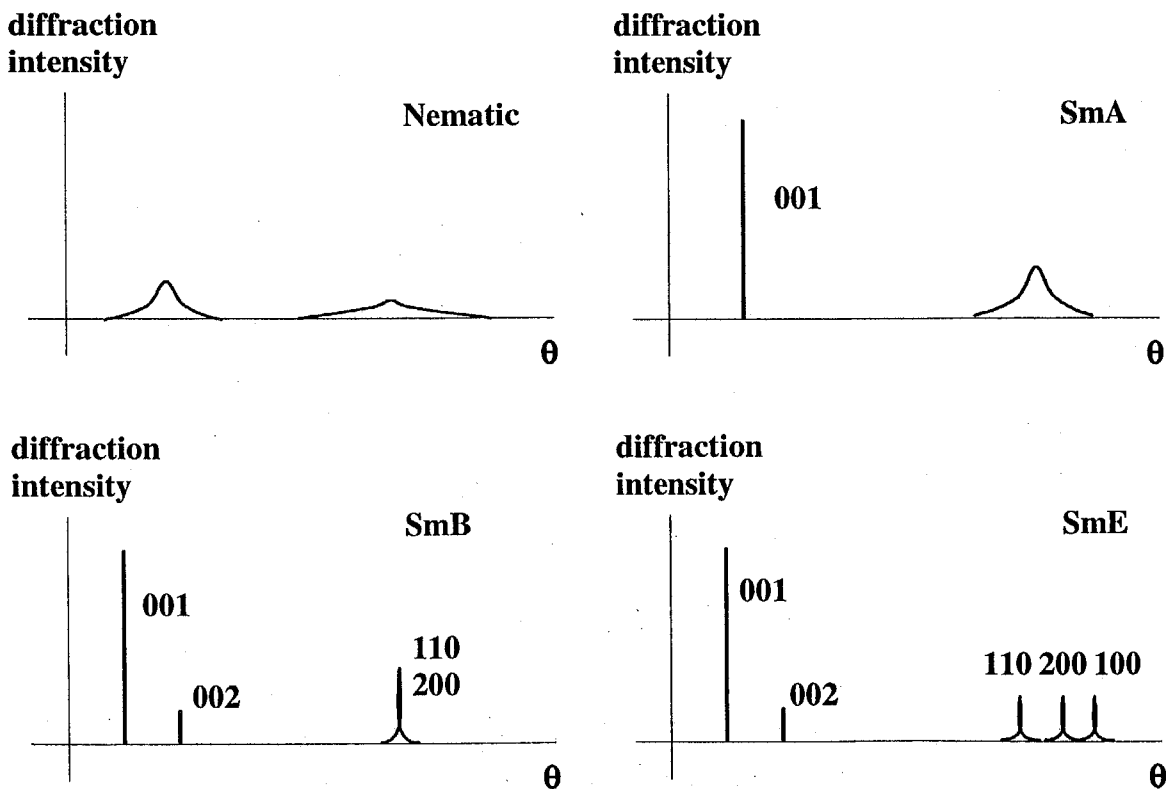


Fig. 2-1 Schematic X ray diffraction patterns in various liquid crystal phases

それに対して、スメクティック相では、層状構造を反映した鋭い回折線が低角側に出現する。この回折角から層間距離を求める事ができる。高角度側には、スメクティック層内での分子配向秩序を反映した回折線が現れる。SmA 相や SmC 相では層内での秩序は存在しないので、ブロードなピークが見られるのみである。それに対して、SmB 相よりも高次の相では、層内での分子配向秩序を反映した鋭い回折線が出現する。

本研究では、東京工業大学工学部有機材料工学科竹添研究室のホットステージ付き X 線回折装置(理研電子、 $\theta - 2\theta$ scan)を使用した。

2-3 示差型走査熱分析 (DSC) ⁶⁾

相転移の温度と、それに伴う熱の出入りは示差型走査熱分析法を用いた。本法では、参照物質と測定しようとする物質の間の温度差を 0 に保ちながら、両者の温度を走査し、その際の入力したエネルギーの差を温度の関数として表示するものである。本研究では、セイコー電子工業 DSC 220C を用いた。

3. 光物性

本研究のキーワードの一つは光伝導性である。このプロセスでは光励起状態が非常に重要な意味を持つ。本節では、光吸収領域、励起状態に関する知見を得るための方法について解説する。

3-1 紫外可視吸収スペクトル ³⁾

一般に、芳香族化合物は可視域から近紫外域に吸収帯を持ち、多くの場合、その吸収帯は $\pi - \pi^*$ 遷移、あるいは、 $n - \pi^*$ 遷移を反映している。従って、紫外可視吸収スペクトルから、光の吸収領域のみならず、分子の電子構造に関する情報も得られる。本研究では紫外可視吸収スペクトルから、光電流を測定するための照射光波長と、その浸透深さ、および、材料の HOMO-LUMO ギャップを求めた。

溶液中でのスペクトルの測定の場合には、石英セルに溶液を注入し、大気下、室温で測定を行った。凝集状態のスペクトルを測定する場合には、ホットプレート上で試料を加熱して厚さ 2 μm の石英セルに注入し、小型ホットステージ(Kettler spectra)上に固定して、スペクトルメーターの試料室中に固定して測定を行った。スペクトルメーターとしては日立 Spectrophotometer 228 を用いた。

3-2 蛍光スペクトルの

前述したように、芳香族化合物は可視~近紫外域に、 $\pi-\pi^*$ 、あるいは、 $n-\pi^*$ 遷移に基づく蛍光を示す。従って、蛍光スペクトルは材料の励起状態に関する情報を含む事になる。本研究では、電荷輸送過程でキャリアトラップとして働く事が知られている excimer の生成の有無を確認するために蛍光スペクトルを測定した。

蛍光スペクトルの測定系を Fig. 2-2 に示す。溶液中でのスペクトルの測定の場合には、石英セルに溶液を注入し、大気下、室温で測定を行った。凝集状態のスペクトルを測定する場合には、ホットプレート上で試料を加熱して厚さ $2\ \mu\text{m}$ の石英セルに注入し、小型ホットステージ(Kettler spectra)上に固定して測定を行った。励起光には水銀ランプの $356\ \text{nm}$ の輝線を色ガラスフィルターUVD35S を用いて取り出した。蛍光は紫外カットフィルターを通した後、multichannel analyser (浜松ホトニクス PMA-1)にファイバーを用いて導いた。

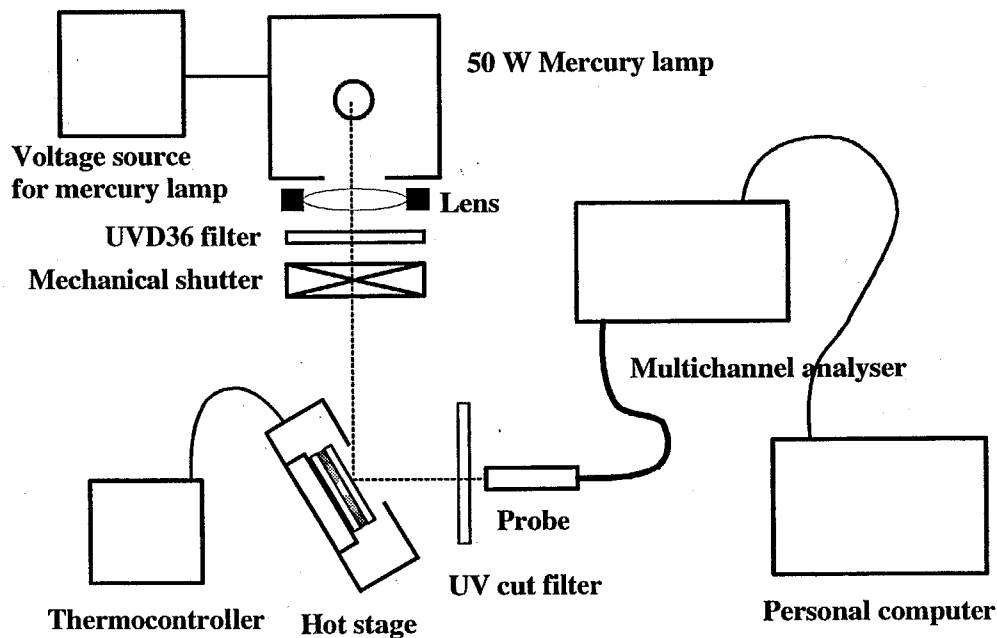


Fig. 2-2 A measurement setup of photoluminescence spectra

4. 電気物性

本節では、本研究の主要な部分となる液晶性半導体の電気特性の評価方法について、試料の作製方法、光伝導性の評価方法、移動度の評価方法を中心に述べる。

4-1 試料の作成法

使用した材料はカラムクロマトグラフィーの後、再結晶を繰り返して精製した。再結晶の際には μm スケールの埃が混入するのを防ぐため、試料の加熱溶解後、milipore filter (Advantech milipore filter: pore size 0.45 μm) を用いてろ過した。同じ理由で、作業は簡易型クリーンブースの中で行った。

液晶セルは、二枚の導電性物質をコートしたガラス板を接着剤で貼り合わせたものを用いた。ITO 電極を用いたものは EHC より入手したものを用いた。自作する場合には、EHC より入手した ITO コートガラス板や Al を蒸着したガラス板を、シリカゲルスプレーを混入した接着剤で貼り合わせて作製した。

試料の液晶セルへの注入は、ホットプレート上で加熱した液晶セルに、等方相にまで昇温した試料を毛細管現象を利用してセルにしみ込ませた。その後、減圧下で加熱して溶存しているガスを除去した。

試料の温度制御には自作の hot stage (Kettler HS-IV, HS-250) を用いた。このホットステージは PID thermocontroller によって、 ± 0.1 度の精度で温度を制御できるように作られている。さらに、電気特性測定用の端子を二個備えている上に、ヒーター上に直径 2 mm の穴が空けてあるので、偏光顕微鏡によって texture を観察しながら電気特性を測定する事が可能である。

4-2 静電容量測定⁸⁾

誘電率の異方性も液晶材料の特徴の一つであり、液晶ディスプレイはこの性質と屈折率異方性とを組み合わせたものである。誘電異方性は液晶分子の電場配向において重要な意味を持つ。また、誘電異方性はオーダーパラメーターとも相関があり、分子の配向秩序の目安ともなる。

本研究では、NF 回路設計ブロック製 LCZ メーター-2340 を使い、垂直配向セルと水平配向セルの誘電率を測定し、その差を誘電異方性とした。

4-3 暗電流と定常光電流測定

定常状態での電流電圧特性は試料の電気特性を評価する上で、もっとも基本的な評価手段である。この結果から、導電率、電極界面での接合状態に関する情報を得る事ができる⁹⁾。

電流電圧特性は大きく分けて次の二つに分類できる。

1. 移動度が低い材料の場合

一般に、電界強度が低い場合には電極界面からバルクへのキャリア注入は無視でき、試料を流れる電流 I はバルクのキャリア密度 n 、移動度 μ 、印加電界 E 、電荷素量 e を用いて、

$$I = ne\mu E \quad (2-1)$$

と表される。この領域では電流は印加電界、印加電圧に比例し、オームの法則が成り立つ。この領域では、バルクのキャリアは円滑に試料中を輸送される(輸送律速)⁹⁾。

ところが、電界が大きくなると、電極からのキャリア注入が進行し、試料に均一な電界がかからなくなる。注入キャリアが試料のコンデンサーとしての蓄積電荷量を上回ると、電極界面では電界強度は0となり、

$$I = \frac{2}{3} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (2-2)$$

のような Child 則が成り立ち、電流は電圧の二乗に比例するようになる(空間電荷制限電流)。

一般に絶縁性の有機物では、移動度く、また、熱励起キャリアの濃度が低いため、伝導は電極からのキャリア注入に支配され、低電界側で、輸送律速に基づく ohmic 特性が得られるものの、高電界側で、空間電荷制限電流に基づく電流の電圧に対する非線型な依存性が見られる。

2. 移動度が大きい材料の場合

移動度が大きい材料では電極から注入されたキャリアは円滑に試料中を輸送され、電極付近でのキャリアの蓄積は見られない。しかしながら、絶縁性物質では熱キャリア濃度が低いため、試料を流れる電流は、一般に電極からのキャリアの注入過程により支配される(注入律速)。多くの場合、電極材料の仕事関数と材料の HOMO、LUMO エネルギー準位の差に基づく界面での注入障壁を反映した Schottky 型の依存性を示す¹⁰⁾。

$$I = aT^2 \exp\left(-\frac{4\pi}{T} \sqrt{\frac{E}{\epsilon}}\right) \left[\exp\left(-\frac{\Phi_0}{kT}\right) \right] \quad (2-3)$$

この式に基づき、電流の温度依存性、電界強度依存性から、界面の注入障壁に関する情報を得る事が可能である。

定常光電流に関しては、オーミックコンタクトの場合、光電流を I_p とすると、導電率 σ_p 、電界強度 E 、吸光係数 α 、光強度 I_0 、キャリア生成の量子収率 Φ 、試料の厚さ l 、キャリアの寿命 τ 、キャリア移動度 μ 、電荷素量 e を用いて、

$$I_p = \sigma_p E = \alpha I_0 \Phi \frac{1}{l} \tau e \mu E \quad (2-4)$$

のように表される¹⁰⁾。

定常状態の暗電流、定常光電流の測定には下図に示すような測定系を用いた。ホットステージの上に試料を固定し、試料の温度を制御した。電圧の印加、電流の測定には、source measurement unit (Advantest R2230) を用いた。照射光は 500 W Xe ランプを用い、照射光の on-off は電磁シャッターで行った。電磁シャッターと source measurement unit は personal computer に接続し、電圧の印加、電流の測定、光の照射を自動的に行った。

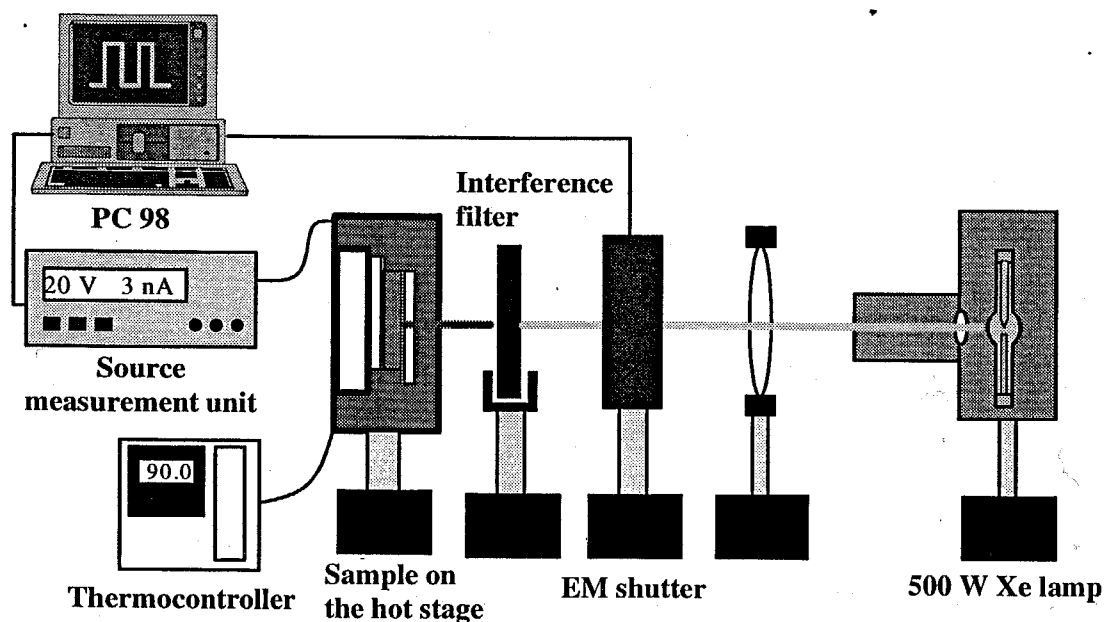


Fig. 2-3 The setup for steady state photocurrent measurement, which consists of 500 W Xe lamp as an excitation light source, source measurement unit, electromagnetic shutter controlled by personal computer, and hot stage with PID thermocontroller.

4-4 過渡光電流測定 (TOF 法) ¹¹⁾

キャリア移動度は単位電界強度当たりのキャリアの速度である。従って、電界印加下でのキャリアの速度を測定すれば、移動度を計算する事ができる。そこで、キャリアの速度を求めるため、キャリアが試料を横切るのに要する走行時間(transit time)を測定する。多くの場合、試料に電界を印加した状態でパルス的にキャリアを注入し、試料に接続した外部回路に誘起される変位電流をモニターする。キャリアの注入法としては、電子線照射により直接キャリアを注入する方法、キセノンアークランプ、パルスレーザー等を試料に照射することによって電極界面付近にキャリアを生成させる方法が用いられる。本研究では、N₂-色素パルスレーザーにより試料を励起する方法を用いた。

下図に示すように、サンドイッチ型の試料に電界を印加し、パルスレーザーを照射する。この際、試料が照射光に対して十分に大きな吸光係数を持ち、かつ、キャリアが効率的に生成すれば、励起光は電極界面付近にのみ生成し、その分布はデルタ関数的となる。生成したキャリアは電界との相互作用により試料中をドリフトするが、その際に、外部回路に変位電流(過渡光電流)が誘起される。キャリアが対向電極に到達すると、変位電流は0に減衰する。ここで得られた過渡光電流波形の変曲点がtransit time t_T に対応する。試料の厚さを d とし、電界強度を E 、印加電圧を V とすると、移動度 μ は

$$\mu = \frac{d}{Et_T} = \frac{d^2}{Vt_T} \quad (2-5)$$

と表される。

本研究での過渡光電流の測定には、励起光として、N₂-dye laser (Laser photonics LN203C, wavelength = 337 nm, pulse width = 600 ps, and power = 40 μ J/pulse)を、直流電源として菊水 PAV 250 を用いた。生じた変位電流は preamplifier (Princeton applied research Model 115, 内部抵抗 50 Ω)により増幅し、digital oscilloscope (Nicolet, Pro92) に記録・解析した。

ここで問題となるのは過渡光電流波形からどのように transit time を決定するかである。電荷輸送が完全に非分散型であり、キャリアがガウス型の拡散をしながら試料中をドリフトする場合には、過渡光電流波形の減衰は急速で矩形に近い形状となり、transit time は過渡光電流波形の減衰部分の midpoint となる。しかし、実際には多くの場合、電荷輸送の分散性、キャリアの異常拡散のため、過渡光電流波形が歪み、過渡光電流波形のどの位置が transit time に対応するかが不明確になる。本研究では便

宜上、Scher と Montroll によって提案されたように、過渡光電流波形を両対数プロットした際の二本の直線の交点を transit time とした¹²⁾。

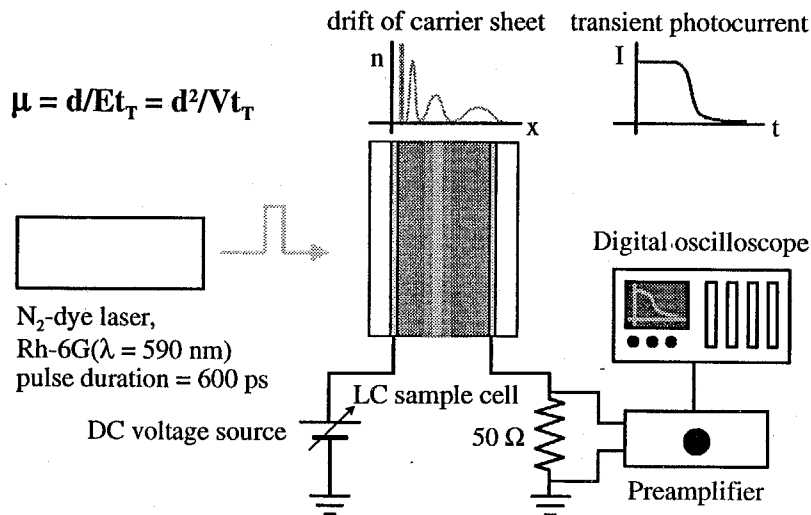


Fig. 2-4 TOF setup for this study, which consists of N₂-dye pulse laser (wavelength = 337 nm, pulse width = 600 ps, and intensity = 40 μ J/pulse), DC voltage source, preamplifier with 50 Ω resistor, digital oscilloscope, and hot stage with PID thermocontroller.

TOF 法により移動度を測定する場合に注意すべき条件としては、

1. 光生成キャリア量 $Q \ll$ 蓄積電荷量 Q_0

TOF 法においては、transit time を測定し、そこからキャリアの平均速度を求め、キャリアが一定速度でドリフトする事が前提となっている。そのためには試料に均一な電界がかからねばならない。光キャリアが過剰に生成すると、試料にかかる電界が均一ではなくなってしまうので、キャリア生成量を抑制し、均一な電界がかかる条件で測定する必要がある。

光キャリア生成量 Q は過渡光電流波形 $I(t)$ を積分する事により得られる。

$$Q = \int_0^{\infty} I(t) dt \tag{2-6}$$

蓄積電荷量 Q_0 は真空の誘電率 ϵ_0 試料(厚さ d 、面積 S 、比誘電率 ϵ_r)のコンデンサーとしての静電容量 C と印加電圧 V から、

$$Q_0 = CV = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d} V \quad (2-7)$$

求める事ができる。本研究では、 $Q < 0.2Q_0$ の条件を満たすように光強度を調整して測定を行った。シグナル強度が弱いために、この条件を満たせなかった場合に限り、 $Q > 3Q_0$ の条件で測定し、空間電荷制限電流の regime で解析した。この場合には、過渡光電流はピークを持つ形になり、ピークの時刻 t_p は $t_p = 0.79t_T$ の関係を満たし、ピークの電流値は印加電圧の二乗に比例する¹³⁾。

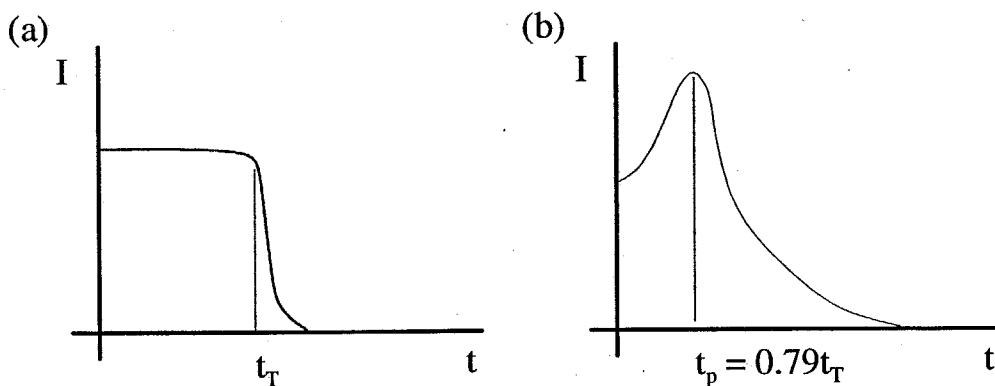


Fig. 2-5 Transient photocurrent curves in the case of (a) $Q_0 \gg Q$ and (b) $Q_0 \ll Q$.

2. 誘電緩和時間 $\tau \gg t_T$

誘電緩和時間 τ は導電率 σ 、誘電率 ϵ と次のような関係にある。

$$\tau = \epsilon / \sigma \quad (2-8)$$

この条件が満たされない場合には試料に電界がかからない事になってしまう。導電率と誘電率が大きい a-Si などではしばしば問題となるが、有機物においては多くの場合、導電率も誘電率も小さいので、この条件は満たされる。

3. 励起パルス幅 $\ll t_T$ 、浸透深さ $\delta \ll$ 試料厚さ d

この条件は電極界面でデルタ関数的な分布を持ったキャリアが生成する条件である。

References of 2nd chapter

- 1) N. L. Allinger and J. J. Sprayne, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3893 (1993).
- 2) J. A. Pople and D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory* (McGraw-Hill, New York, 1970).
- 3) R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (John Wiley and Sons, 1991).
- 4) 竹添秀男、実験化学講座第4版12, 322 (日本化学会編、丸善、東京、1993).
- 5) 高西陽一、福田敦夫、実験化学講座第4版12, 343 (日本化学会編、丸善、東京、1993).
- 6) 江間健司、実験化学講座第4版12, 332 (日本化学会編、丸善、東京、1993).
- 7) 吉原経太郎、実験化学講座第4版7, 339 (日本化学会編、丸善、東京、1993).
- 8) 木村康之、実験化学講座第4版12, 384 (日本化学会編、丸善、東京、1993).
- 9) J. Simon and J. J. André, *Molecular Semiconductors* (Springer Verlag, Berlin, 1993).
- 10) M. Pope and C. E. Swenberg, *Electronic Processes* (Oxford University Press, Oxford, 1982).
- 11) R. G. Kepler, *Phys. Rev.*, **119**, 1226 (1960).
- 12) H. Scher and E. W. Montroll, *Phys. Rev. B*, **12**, 2445 (1975).
- 13) D. J. Gibbons and A. C. Papadakis, *J. Phys. Solids*, **29**, 115 (1968).

第3章 2-(4'-alkoxyphenyl)-6-alkylthiobenzothiazole 誘導体の分子設計と電子伝導

第1章でも述べたように、液晶性半導体という概念は極めて新しい概念である。既存の液晶の多くはディスプレイ応用を意識して開発されたものがほとんどで、半導体的な物性を意識して設計された液晶材料はディスコティック液晶の一部を除き、存在しない。従って、ただ単に、既存の液晶材料の物性を測定するという立場ではなく、積極的に、半導体的な性質を持つ液晶材料の設計、合成を行った。

液晶性半導体のマテリアルデザインには二つのアプローチが考えられる。一つは、液晶相をアルキル鎖の熱運動により結晶相の分子配向に熱的な揺らぎが与えられた状態と考え、単結晶で良好な電荷輸送能を示す芳香族化合物にアルキル基の側鎖を導入して液晶相を誘起しようという方法である。

それに対して、もう一つのアプローチは、逆に、液晶相を、分子構造に異方性が導入される事により、アモルファス状態、あるいは、液体が構造化された状態と考え、実用的に広く用いられている有機アモルファス電荷輸送材料に異方性を導入して構造化することにより液晶性を誘起しようというものである。

本研究では後者の立場からマテリアルデザインを行った。すなわち、通常の低分子電荷輸送材料、あるいは高分子電荷輸送材料の機能部位の中から、比較的直線性の良いユニットを選びだし、そのユニットの両端にアルキル基の側鎖を導入して液晶性を誘起しようと考えた。そのため、分子設計がより容易な棒状液晶のデザインから研究を始めた。

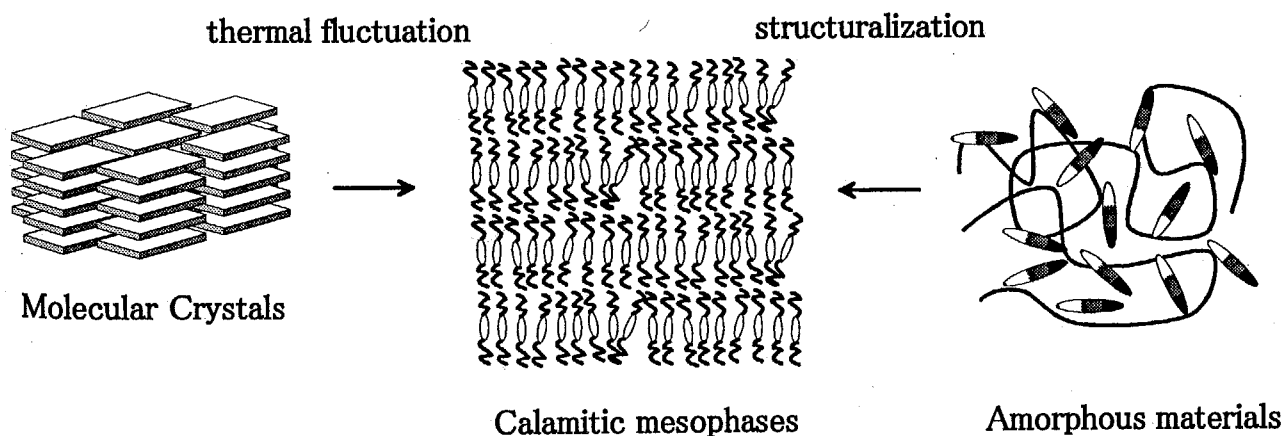


Fig.3-1 Material design of liquid crystalline semiconductor: Liquid crystal materials should be located between crystal and amorphous in terms of molecular ordering. There are two approaches to introduce thermal fluctuation into single crystals and to give ordering structure to amorphous materials.

1. 材料設計と構造評価

1-1 分子設計の基本的な指針

前述したように、本研究ではアモルファス材料を構造化する事により液晶相を誘起するという考え方に基づいている。そこで、有機アモルファス電荷輸送材料で受け入れられている一般原則から出発することにした。

アモルファス電荷輸送材料においては、イオン化ポテンシャルの小さな物がホールを、電子親和力の大きな物が電子を輸送するとされている。そして、多くの材料はホール輸送性であり、電子輸送性の電荷輸送材料は trinitrofluorenone、非対称 diphenoquinone など、非常に限られている。そこで、ベースとなる物質が豊富なホール輸送性の液晶材料の設計から始めることにした。

通常、液晶材料は直線性の良い芳香族コアの両側にアルキル鎖が直接、あるいは酸素などのヘテロ原子を介して繋がった構造を持つ。従って、低いイオン化ポテンシャルを有する直線性の良い芳香族化合物にヘテロ元素を介して、あるいは、直接アルキル側鎖を導入する事が有効であろうと考えられる。ホール輸送材料としてしばしば用いられる triphenylamine 誘導体は上記の液晶の基本構造を満たすのが困難であるため、用いなかった。上記の条件を満たす構造として、直線性の良い低いイオン化ポテンシャルを持つ 2-Phenylbenzothiazole²⁾を選んだ。この材料は電子写真感光体として使用された経緯を持つ。そして、更にイオン化ポテンシャルの低減を図るため、Fig. 3-2 に示すように、4'位と6'位に酸素と硫黄を介してアルキル鎖を導入することを考えた。

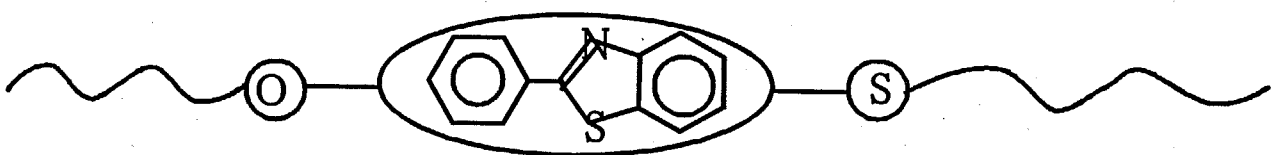


Fig. 3-2 Molecular design of calamitic liquid crystalline semiconductor

モデル化合物 10-PBT-S1 の半経験的分子軌道計算を行ったところ、そのイオン化ポテンシャルは 8.06 eV、電子親和力は 0.82 eV で、置換基を持たない 2-phenylbenzothiazole のイオン化ポテンシャル 8.91 eV、電子親和力 0.81 eV に比べて、イオン化ポテンシャルが大きく低減されており、ホール輸送に対して有利であろうと予測される。

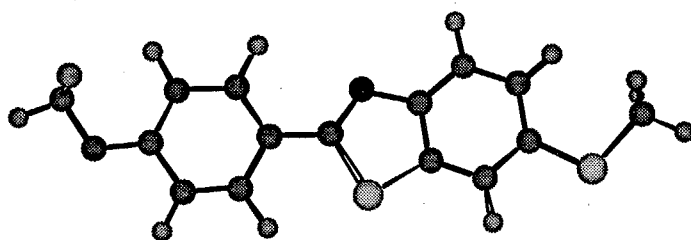
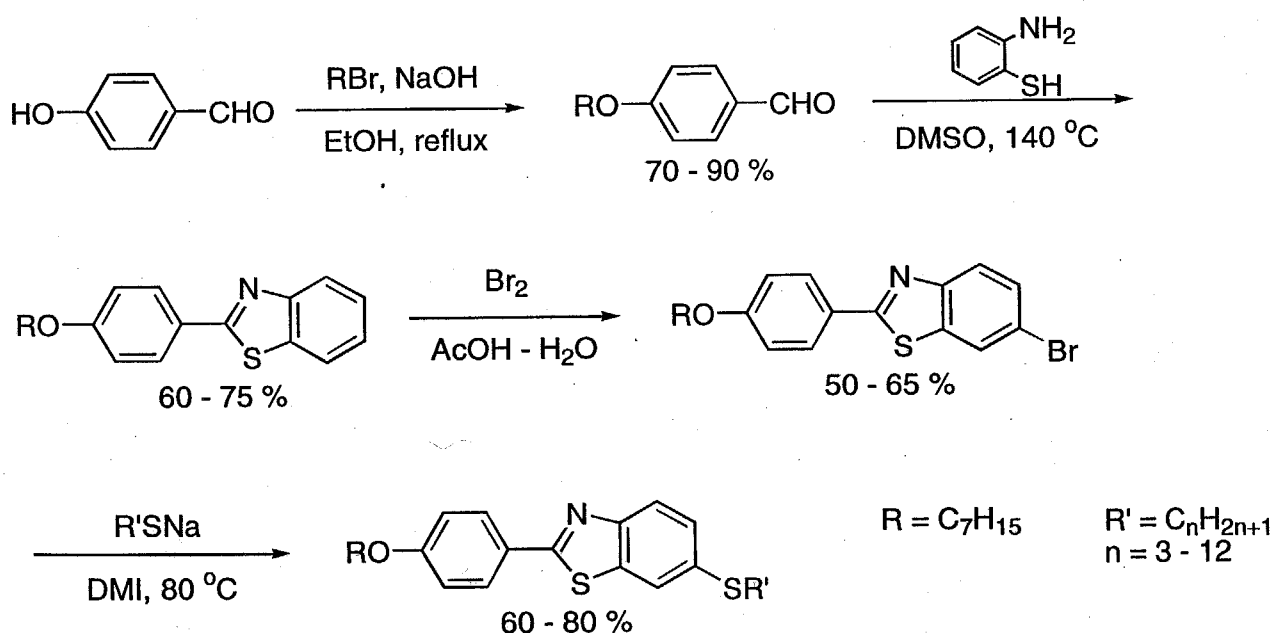


Fig. 3-3 Optimized molecular structure of model compound, 10-PBT-S1 with MM2 and MOPAC 93

1-2 合成ルートの検討

合成は下記のルートに従って行った。4-hydroxybenzaldehyde を塩基性条件下アルキル化して 4-alkoxybenzaldehyde を得た。その後 1,2-aminobenzenethiol と 4-alkoxybenzaldehyde を DMSO 中 150°C に加熱し縮合させ、2-phenylbenzothiazole 骨格を構築した。次いで、酢酸中臭素で処理して 6 位をプロモ化し³⁾、その後、得られたプロモ体を N,N-dimethylimidazolidinone 中 80°C で、アルカンチオールナトリウム塩で処理することにより、目的とする化合物を得た。



Scheme 3-4 Synthetic route of 2-phenylbenzothiazole derivatives

分子動力学計算、および、半経験的分子軌道計算による molecular modeling の結果を Fig. 3-5 に示す。70-PBT-S12 は比較的直線性のよい分子である事がわかり、液晶相の発現に有利な分子形状を持っているものと考えられる。

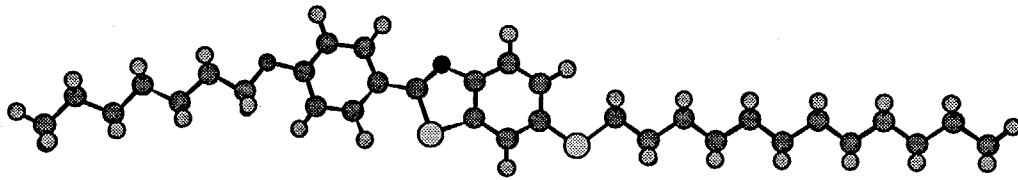


Fig. 3-5 Molecular modeling of 7O-PBT-S12 with MM2 and MOPAC 93 (AM1)

1-3 相転移挙動

これら一連の化合物は SmA 相を示した。相の同定は偏光顕微鏡を用いた texture 観察、混和性試験、X線回折によって行った。

偏光顕微鏡観察においては、Fig. 3-6 に示すような SmA 相に特徴的な扇状組織が現れ、標準試料 4'-octyl-4-hexyloxybiphenyl の SmA 相と全濃度領域で混和した。

アルキルチオ基の長さが 7-9 の化合物に関しては、低温側に高次のスメクチック相が現れた。この相の同定はできなかった（以下、SmX 相と称する）。通常の液晶でよく見られる奇偶効果はそれほど顕著ではなかった。

7O-PBT-O12 の SmA 相における X線回折は Fig. 3-7 に示すように、2.436 度にスメクティック層間の回折に対応するピークが現れ、それよりも高角度側には明確な回折は現れず、この相が SmA 相であることを示している。相関距離は 36.23Å であり、液晶分子の長さとはほぼ一致しており、SmA 相では、分子が同じ向きに配列していることを示唆している。

(a)



(b)



Fig. 3-6 Micrographic texture of 7O-PBT-S12 (95 °C). (a) SmA phase (95 °C) (b) crystal phase (50 °C).

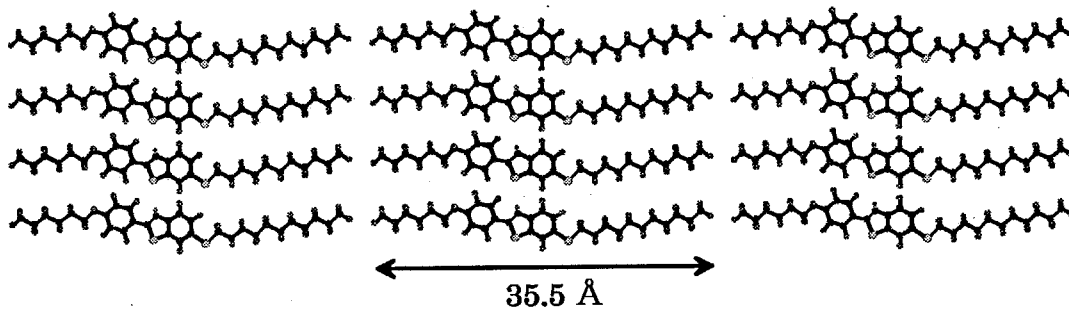
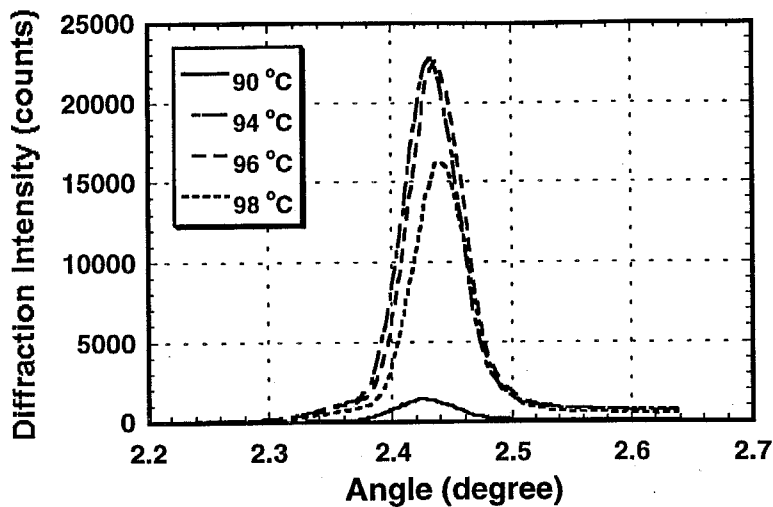


Fig. 3-7 (a) X-ray diffraction in SmA phase of 70-PNP-S12 (b) layer structure of SmA phase of 70-PBT-S12

以下に、主要な化合物の相転移温度を Fig. 3-8 に示す。多くの化合物が 80°C から 100°C 付近で SmA 相を示した。

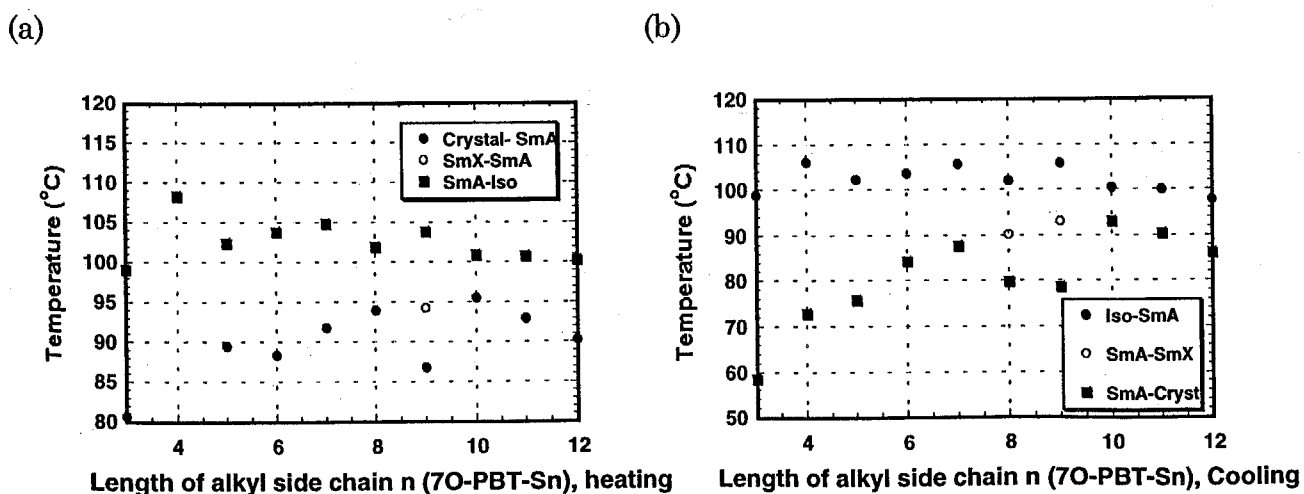


Fig. 3-8 Phase transition behaviors of 70-PBT-Sn (a) heating (b) cooling

2. 70-PBT-S12 の電子物性

2-1 光学特性

Fig. 3-9 に 70-PBT-S12 の紫外可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルを示す。

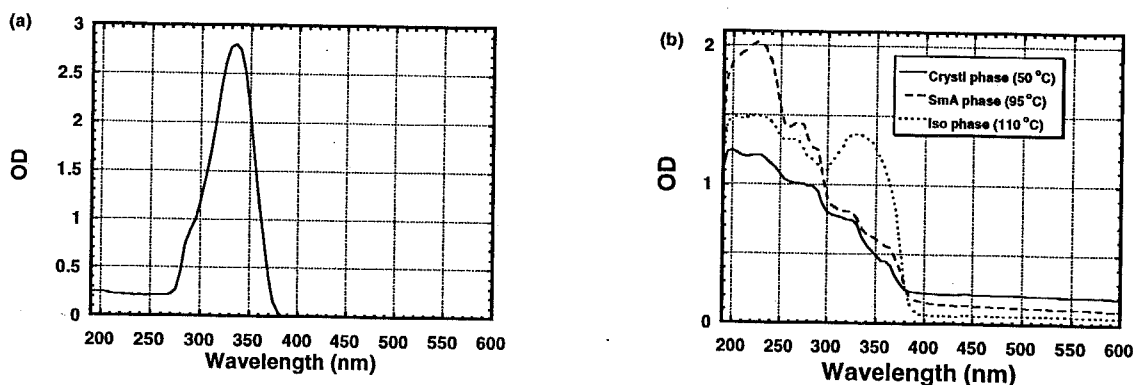


Fig. 3-9 UV-Vis absorption spectra of 70-PNP-S12. (a) in CH₂Cl₂ (concentration = 2 × 10⁻⁷ M) (b) in condensed phase

吸収スペクトルの吸収極大波長は溶液中で 330 nm、SmA 相で 350 nm であり、いずれも、 π - π^* 遷移に基づく吸収と考えられる。SmA 相で吸収波長は長波長側にシフトしているが、これは、溶液中と比較して、凝集状態では分子間の相互作用のため、化合物の HOMO-LUMO ギャップが小さくなるためと考えられる。

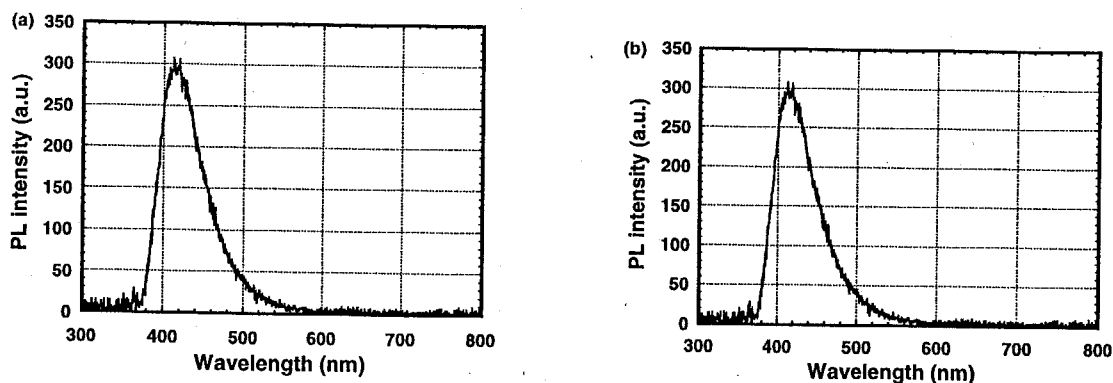


Fig. 3-10 Photoluminescence spectra of 70-PBT-S12 (a) in CH₂Cl₂ (concentration = 10⁻⁶ M) (b) in SmA phase at 95 °C

Fig. 3-10 に蛍光スペクトルを示す。発光極大は、溶液中で、460nm、SmA 相で 480 nm にあり、いずれも、吸収スペクトル同様、 π - π^* 遷移に対応していると思われる。溶液

中でも、凝集状態においても、より長波長側には発光は見られず、エキサイマーの形成は起こっていないと考えられた。

2-2 暗伝導

2-phenylbenzothiazole 誘導体の電気特性は試料の純度に強く依存した。試料の純度は試料の精製条件、保存状態に大きな影響を受けた。一般に、有機物の電子物性は ppm オーダーの不純物によっても大きな影響を受ける。一般に有機物は酸素や水分に対して必ずしも安定ではなく、時間の経過に伴い、純度が低下し、電子物性が劣化するのは避けられない。この系は、分子が硫黄や窒素といったヘテロ元素を含むため、酸化されやすい、合成の途中で、混入する不純物を完全に分離することが難しい、といった問題点を抱えている。そこで、以下の検討では、合成後、カラムクロマトグラフィーで精製した後、再結晶し、Ar 雰囲気下で保管し、さらに、測定直前に再結晶して用いた。

各相における電流電圧特性を以下に示す。十分に精製した試料では、結晶相、SmA 相、等方相で、共に、印加電圧 0 - 50V の範囲で安定した電流が得られた。いずれの相でも低電界側では ohmic な特性が、高電界側では電流値の電圧に対する非線型な立ちあがりが見られた。

結晶相では暗導伝率は、 10^{-14} S/cm、SmA 相では、 10^{-13} S/cm、等方相では、 10^{-12} S/cm であった。結晶相においては、暗伝導挙動は結晶の生成条件に依存した。結晶相では、試料が多結晶状態であり、結晶粒界がキャリアのトラップとして働いているものと思われる。また、等方相では、電流値は試料の純度に強く依存した。等方相では、後述するように、粘性が低く、分子間の電子的な相関が小さいため、電子伝導よりもイオン伝導の方が優勢である。そのため、他の二相に比較して、イオン性の不純物の影響を顕著に受けるものと考えられる。

2-3 定常光照射下での光伝導

2-1 で述べたように、この化合物は液晶相で、350 nm 付近に吸収極大を持つ。そこで、水銀ランプの波長 358 nm の輝線を照射し、其の際の光電流を測定した。試料の吸光係数から、この波長の光の浸透深さは 1 μ m 以下であり、測定した試料の厚さ (9-15 μ m) に比較して十分に小さいとみなせる。従って、バルクでの光伝導は one carrier で進行すると考えられる。

Fig. 3-11 に光照射の際の電流の応答を示す。結晶相では非常に小さな光電流しか得られなかったのに対して、SmA 相と、等方相では大きな光電流が得られた。特に、SmA 相では、電流の光照射に対する応答がシャープで速い電荷輸送が進行していることが示唆

された。また、SmA 相では、光電流に明確な整流性が見られた。すなわち、光照射側電極を正に印加した場合に大きな光電流が観測され、電子伝導に基づくホール輸送が進行していることが示唆された。それに対して、等方相では対照的に、整流性が見られなかった。液晶相では深い順位に捕捉されて動けない負キャリアが等方相ではイオン伝導することにより、光電流に寄与している可能性が示唆された。

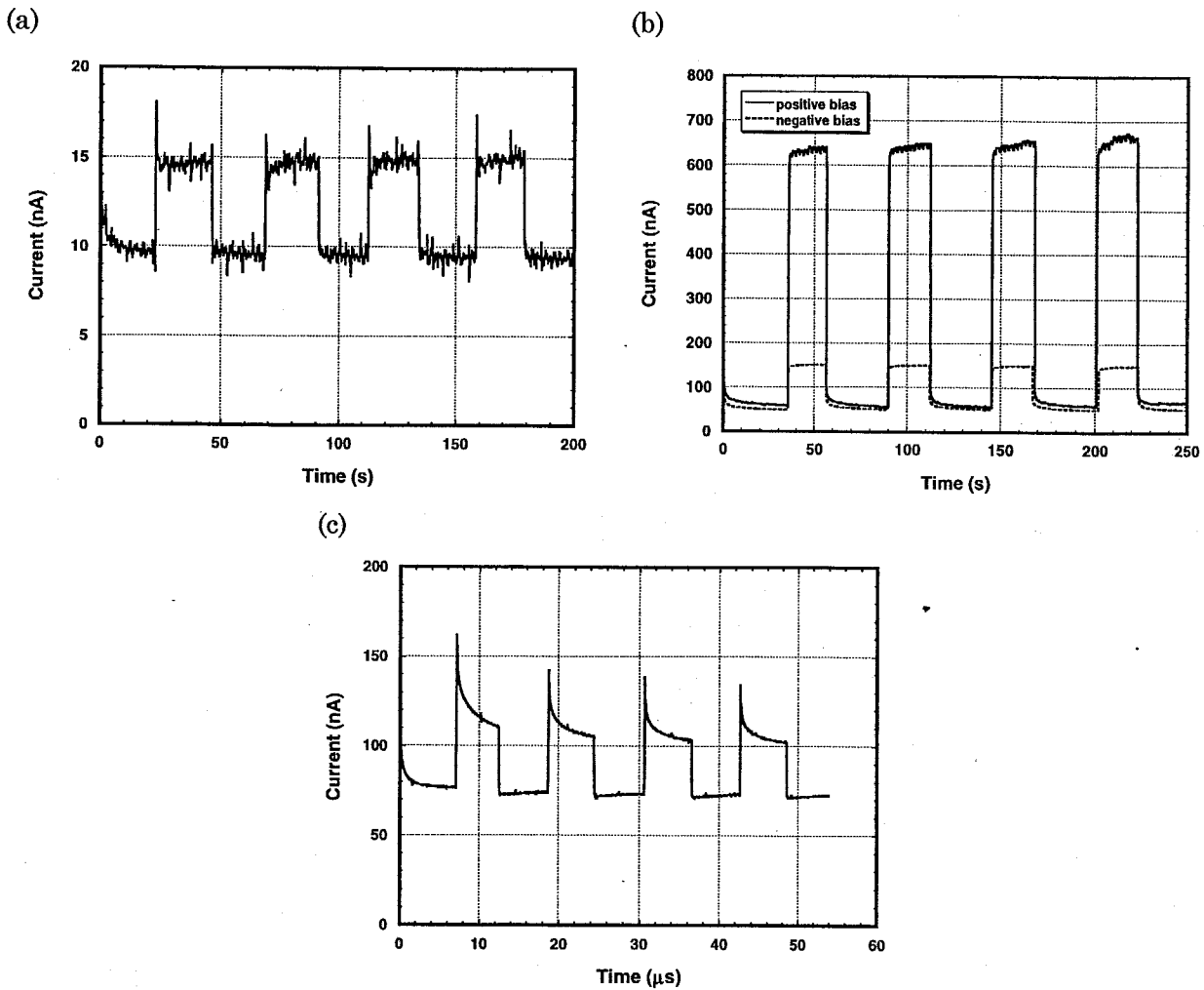


Fig. 3-11 Photocurrent response in (a) crystal phase, (b) SmA phase, and (c) isotropic phase. The sample thickness was $9 \mu\text{m}$, illuminated area 1cm^2 , wavelength of illuminated light 356 nm , and light intensity 0.3 mW/cm^2 .

Fig. 3-12 に各相での電流電圧特性を示す。結晶相での光電流は暗電流と同様、結晶の生成条件に依存した。結晶粒界が電荷のトラップになっているためと考えられる。SmA 相では、明らかな整流性が見られ、正バイアス側では、電流値が電圧の約二乗に比例した。Fig. 3-13 に示すように、電流値が照射光強度に対して飽和すること、電流値がセルの厚さの 3 乗に反比例することから、空間電荷制限電流になっている可能性もあるが、後述するように、移動度が $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーで空間電荷の影響が出るためには、相当な量

のキ
ヤリ
整流
も安
限を
(a)

Current (nA)

Fig
0.3
(11)

のキャリアが生成する必要がある。従って、光電流の電圧に対する非線型の依存性は、キャリア生成効率の電界強度依存性の影響を受けている可能性もある。等方相では、明確な整流性は見られなかったが、電流値は印加電圧に対して非線型であった。電流値が必ずしも安定ではなかったため、詳細な検討はできなかったが、SmA 相と同様に空間電荷の制限を受けているものと考えられる。

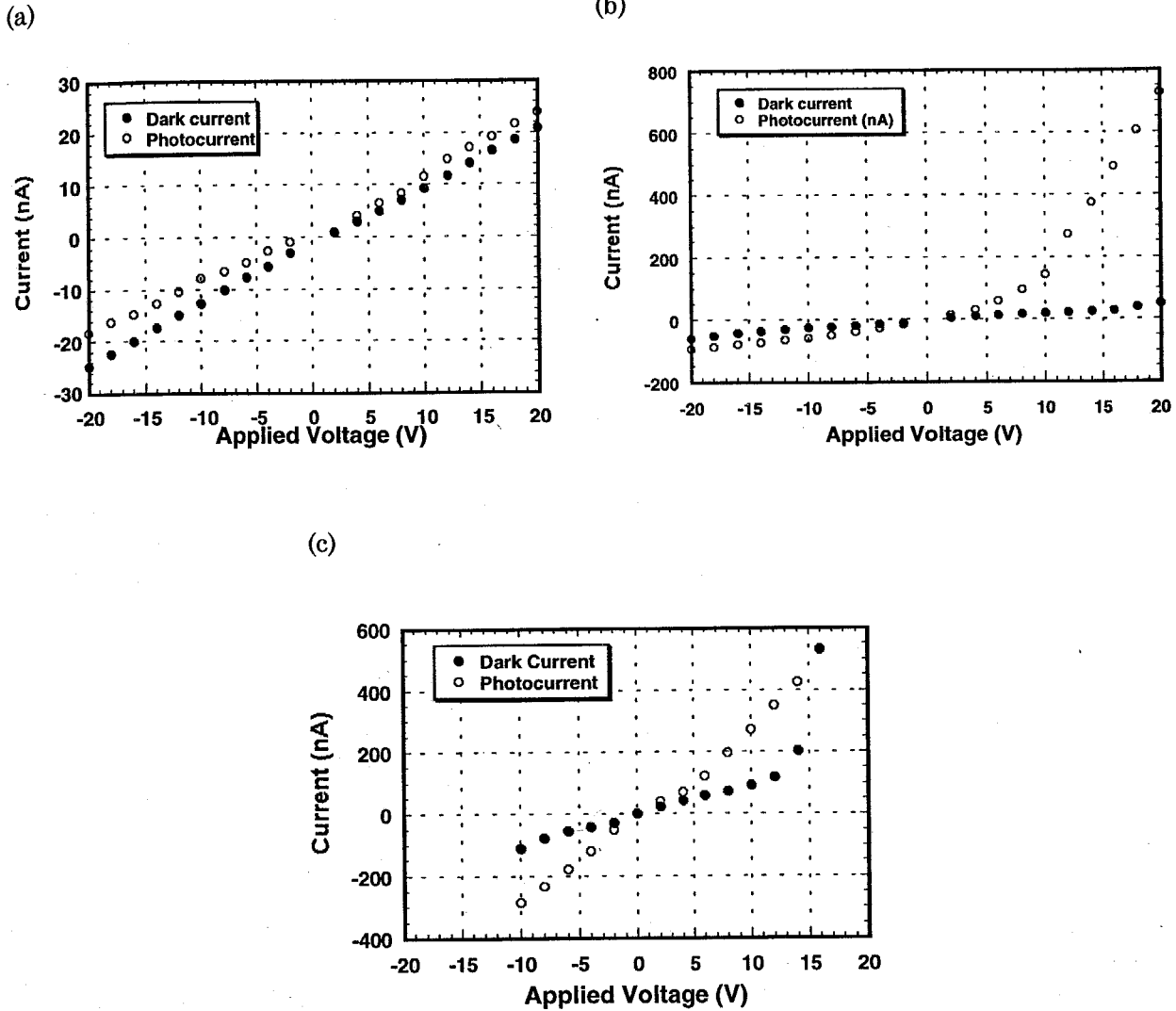
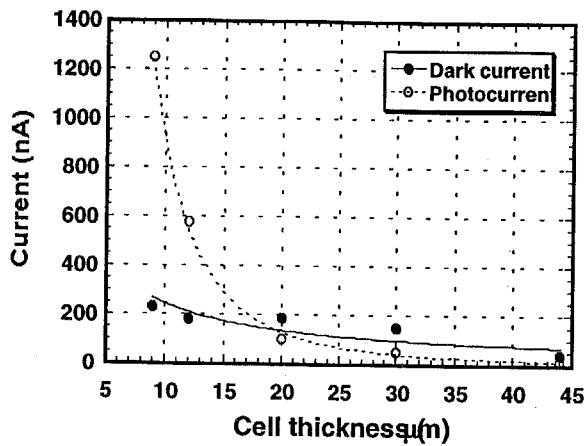


Fig. 3-12 IV characteristics of 7O-PBT-S12. $d = 9 \mu\text{m}$, $S = 1 \text{ cm}^2$, $\lambda = 358 \text{ nm}$, $I = 0.33 \text{ mW/cm}^2$ (a) crystal phase (80 °C) (b) SmA phase (95 °C) (c) isotropic phase (110 °C)

(a)



(b)

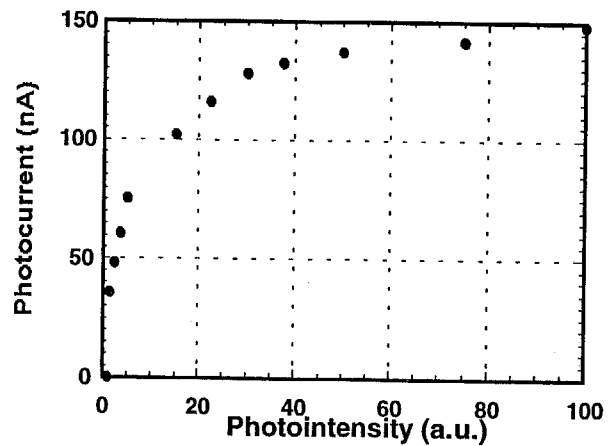
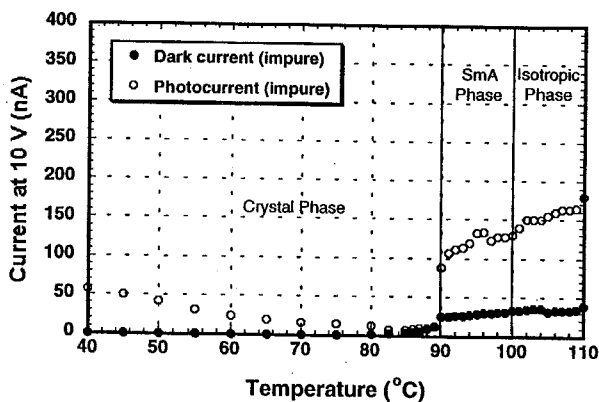


Fig. 3-13 (a) Dark and photocurrent as a function of cell thickness (b) Photocurrent as a function of photointensity. The temperature was 95 °C (SmA phase)

2-4 暗導電性、光導電性の温度依存性

Fig. 3-14 に光電流値の温度依存性を示す。

(a)



(b)

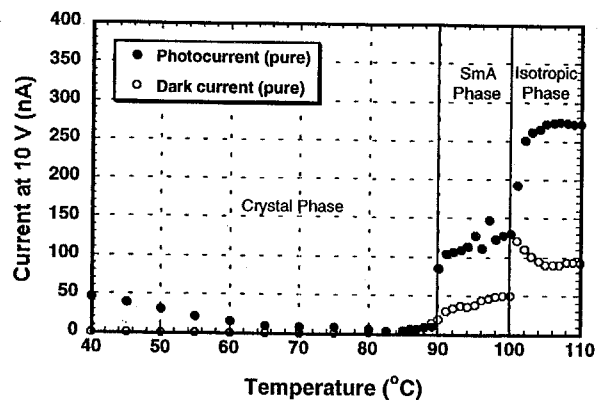


Fig. 3-14 Dark and photocurrent as a function of temperature. (a) pure sample (b) impure sample. Sample thickness was 9 μm, electrode area 1 cm², wavelength 356 nm, and light intensity 3 mW/cm².

暗電流、光電流ともに、相転移に伴い、非連続的な変化を示した。結晶相では暗電流、光電流は共に、温度に対して負の依存性を示した。これは、結晶相は多結晶状態であり、温度変化に伴い、体積が変化するため、電極との接触、結晶粒界、cracking 等の影

響を受けているものと考えられる。

SmA 相では暗電流、光電流共に、温度に対して正の依存性を示した。後述するように、SmA 相では移動度は温度に対して殆ど依存しないことから、電極からの電荷注入、光キャリア生成効率の温度依存性の影響を受けているものと考えられる。

等方相でも、暗電流、光電流共に、温度に対して正の依存性を示した。後述するように、等方相ではイオン伝導が支配的である。イオンの移動度は一般に Arrhenius 型の依存性を示す。従って、等方相での電流値の温度依存性は、電極からの電荷注入、光キャリア生成効率に加えて、移動度の温度依存性を反映しているものと考えられる。

また、SmA 相、等方相での電気伝導機構を考える上で注目すべきことは、光電流の値が SmA 相から等方相へ転移する際にそれ程大きく変化していない点である。キャリア生成効率が SmA 相と等方相とで変わらないと仮定すると、SmA 相では分子配向のため、光散乱が起こり、実質的な光の吸収量は低下するため、電荷の生成量は等方相よりも低下するはずである。にもかかわらず、光電流が SmA 相と等方相とでほぼ同じであるということは、キャリアの移動度が SmA 相において等方相よりも大きくなっているものと考えねばならない。もしも、SmA 相でイオン伝導が進行しているならば、キャリアの移動度は系の粘性によって支配されているので、等方相よりも大きな粘性を持つ SmA 相では移動度は低下するはずである。それに対して、電子伝導が進行しているならば、分子配向している SmA 相の方が等方相よりも高い移動度を示すのは不思議なことではない。従って、SmA 相では電子伝導に基づくホール輸送が進行していると考えられる。

以上の検討から、分子配向を有する SmA 相で電子伝導が進行していることが示唆された。しかし、以上の検討では電荷生成過程と電荷輸送過程を分離できていない。そこで、電荷生成過程を電気伝導過程から分離するため、電極面に電荷生成層を設けた試料を作成し、その光伝導挙動について検討した。

2-5 光電荷生成層を用いた試料の光伝導挙動

電気伝導過程からキャリア生成過程を分離するため、Fig. 3-15 に示すような、液晶セルの片側の電極上に電荷生成層を設けたセルを作成した。電荷生成層としては、フタロシアニン蒸着膜、フタロシアニンポリマー分散膜、金属セレン蒸着膜を用いた。以下の検討では、最も大きな光伝導性を示した金属セレン蒸着膜を用いた場合の結果を示す。

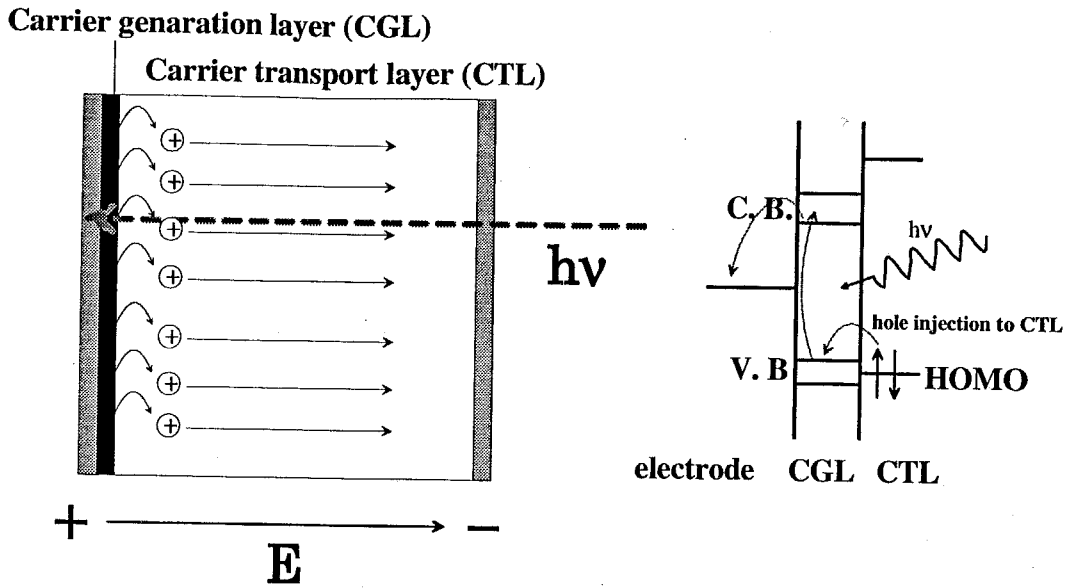


Fig. 3-15 The role of carrier generation layer in double layer system. Incident visible light excites electrons from valence band to conduction band of CGL, and then electrons migrate from HOMO level of CTL to valence band of CGL, resulting in hole injection from CGL to CTL.

Fig. 3-16 に示すように、金属アルミ電極状にアモルファスセレンを蒸着（厚さ $0.1 \mu\text{m}$ ）し電荷生成層とした。対向電極には ITO 電極を用いた。測定セルを作成する際、 120°C に加熱するため、アモルファスセレンは結晶化する。使用した液晶材料は可視域に吸収帯を持たないので、ITO 電極側から可視光（ $\lambda = 600 \text{ nm}$ 、強度 5 mW/cm^2 ）を照射し、セレン層を励起した。

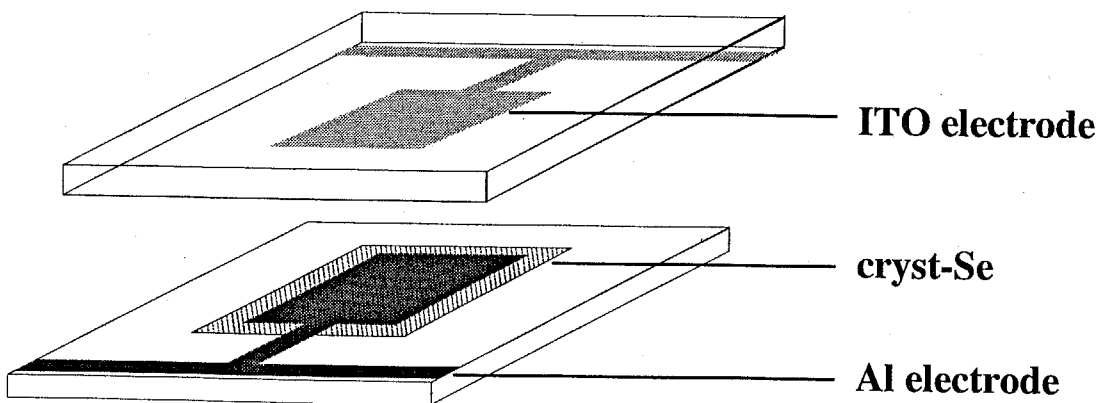


Fig. 3-16 Structure of sample consisting of carrier generation layer (Se) and liquid crystal layer.

Fig. 3-17 に示すように、SmA 相において、可視光($\lambda = 600 \text{ nm}$)を照射することにより、大きな光電流が得られ、その応答は紫外光で励起した場合と同様に非常にシャープであった。また、結晶相、等方相では、この様な明確な光電流は得られなかった。

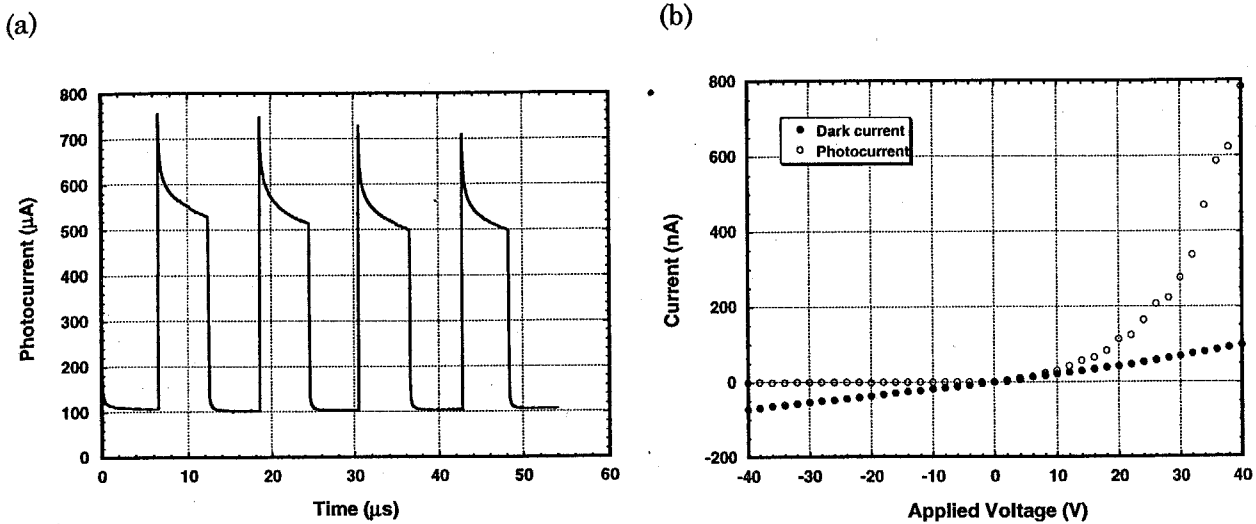


Fig. 3-17 Photoconductive behaviors of a cell consisting of cryst-Se layer (CGL) and liquid crystal (7O-PBT-S12) layer (CTL). (a) Photocurrent response on visible light illumination (b) I-V characteristics in SmA phase (95 °C). Sample thickness was 12 μm , and electrode area 1 cm^2 , wavelength of illumination light 600 nm, and light intensity 3 mW/cm^2 .

Fig. 3-18 に示すように、暗電流値は結晶相、SmA 相、等方相と転移するに伴い、非連続的に上昇しているが、その変化はそれ程大きくはなく、結晶相で、 $10^{-14} \text{ S}/\text{cm}$ 、SmA 相で、 $10^{-13} \text{ S}/\text{cm}$ 、等方相で、 $10^{-12} \text{ S}/\text{cm}$ であった。それに対して、光電流の変化は劇的で、SmA 相でのみ大きな光電流が得られた（結晶相においては、前述したように、結晶粒界、体積変化に伴う構造欠陥、電極界面での接触の問題があるので議論から除く）。SmA 相と等方相を比較すると、等方相での光電流は SmA 相での値の約 1/100 である。ここで、電荷生成層から液晶層への電荷注入効率が同じであると仮定すると、SmA 相では等方相よりもキャリア移動度が 100 倍に増大している事になり、SmA 相で電子伝導に基づくホール輸送が進行していることが示唆される。

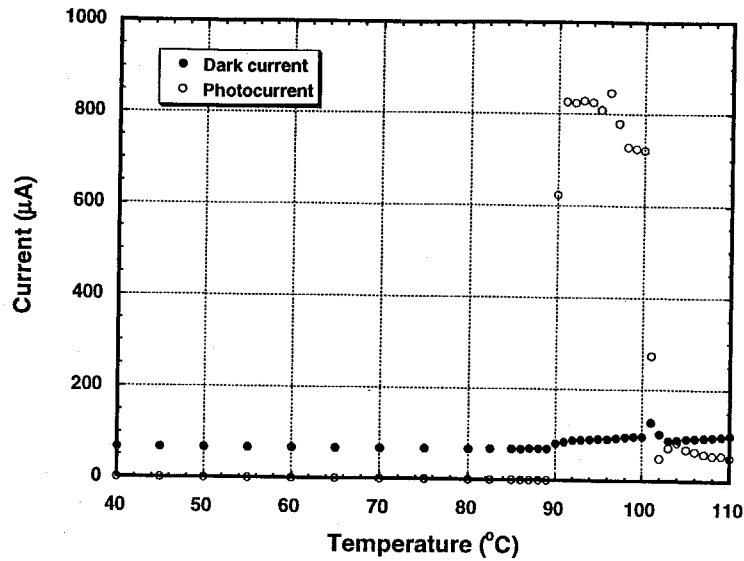


Fig.3-18 Photocurrent at 20 V as a function of temperature in a cell consisting of CGL and CTL. Sample thickness was 12 μm , and electrode area 1 cm^2 , wavelength of illumination light 600 nm, and light intensity 3 mW/cm^2 .

2-6 電荷輸送特性

以上、定常光照射下での光伝導挙動について検討した結果、70-PBT-S12のSmA相においては電子伝導が進行していることが示唆されたが、電荷生成過程と電荷輸送過程を明確に分離できなかったため、議論を十分にすることができなかった。そこで、電荷輸送過程に関してより明確な知見を得るため、Time-of-Flight法によりキャリア移動度を直接評価することを試みた。以下の検討では、測定用の液晶セルとして、二枚のITO電極からなるセルを用いた。励起光としては、波長337 nm、パルス幅600 psの窒素レーザーを用いた。回路の時定数を考慮して、preamplifierの抵抗は50 Ω とした。

2-6-1 各相での過渡光電流

結晶相、SmA相、等方相で得られた過渡光電流波形を比較した。その結果、各相において、特徴的な過渡光電流波形と電荷輸送特性が得られた。

1. 結晶相

負キャリアに対してはシグナル強度は極めて弱く、微小な電流の減衰が得られるのみで、電荷の輸送を反映した過渡光電流波形は得られなかった。しかし、正電荷に対して

は、シグナル強度は結晶の生成条件に強く依存した。Fig. 3-19 に示すように、液晶相から徐冷して結晶相を成長させた場合、相転移点の直下ではしばしば強いシグナルが得られた。それに対して、相転移点よりも十分に低い温度、あるいは、冷却速度が大きかった場合にはシグナル強度は弱くなった。このシグナル強度は、結晶のグレインサイズを反映しているものと考えられる。液晶相から徐冷した場合には通常、大きなグレインが成長し、その結果、電荷を捕捉する欠陥密度が低下し、シグナル強度が強くなるものと考えられる。しかし、十分に温度がさがると、結晶相の体積変化のため、cracking が生成し、欠陥密度が上昇するものと考えられる。それに対して、冷却速度が大きい場合にはグレインサイズは小さくなり、その結果、欠陥密度が上昇し、シグナル強度が低下するものと思われる。得られたシグナルはいずれも、電流値が単調に減衰するものであり、transit time に対応するキंक点は見られなかった。このような波形が得られる理由としては、光照射によって生成したキャリアが輸送される前に電極界面付近に存在する結晶粒界などのトラップに捕捉されてしまうためか、あるいは、輸送されるが、バルクに存在するトラップの影響のため、伝導が分散型になるためと考えられるが、両者を区別することはできなかった。

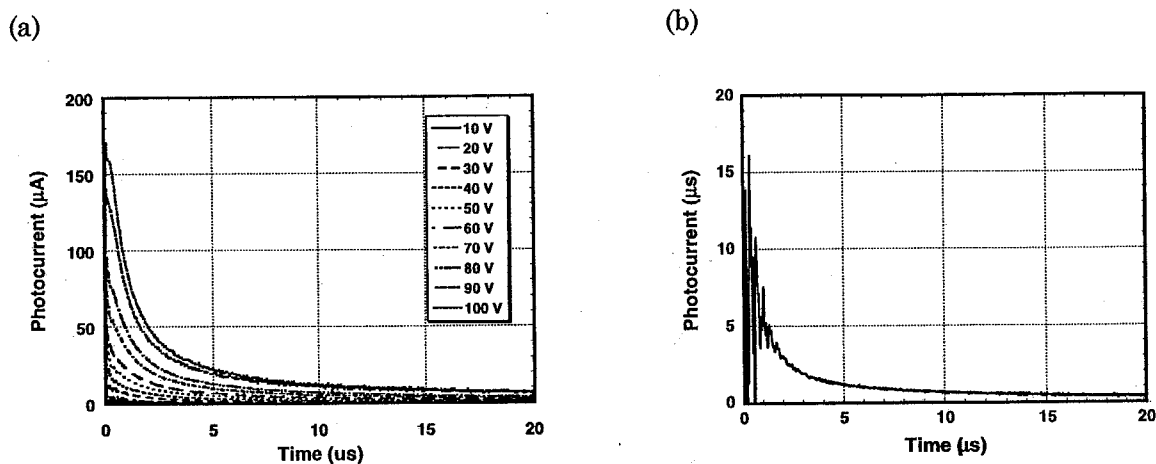


Fig. 3-19 Transient photocurrent curves in crystal phase (50 °C). (a) large grain sample (b) small grain. Wavelength of excitation light was 337 nm, the sample thickness 9 μm, and electrode area 0.5 cm².

2. SmA 相での過渡光電流波形

SmA 相においては負電荷に対しては Fig. 3-21 に示すような微小な電流の減衰が見られるのみであったが、正電荷に対しては Fig. 3-20 に示すような明確な非分散型の過渡光電流波形が得られた。シグナル強度（電流値）は印加電圧に比例しており、キंक点も電圧に対応して変化していることから、この過渡光電流波形が、電荷の輸送を反映しているものと考えられる。

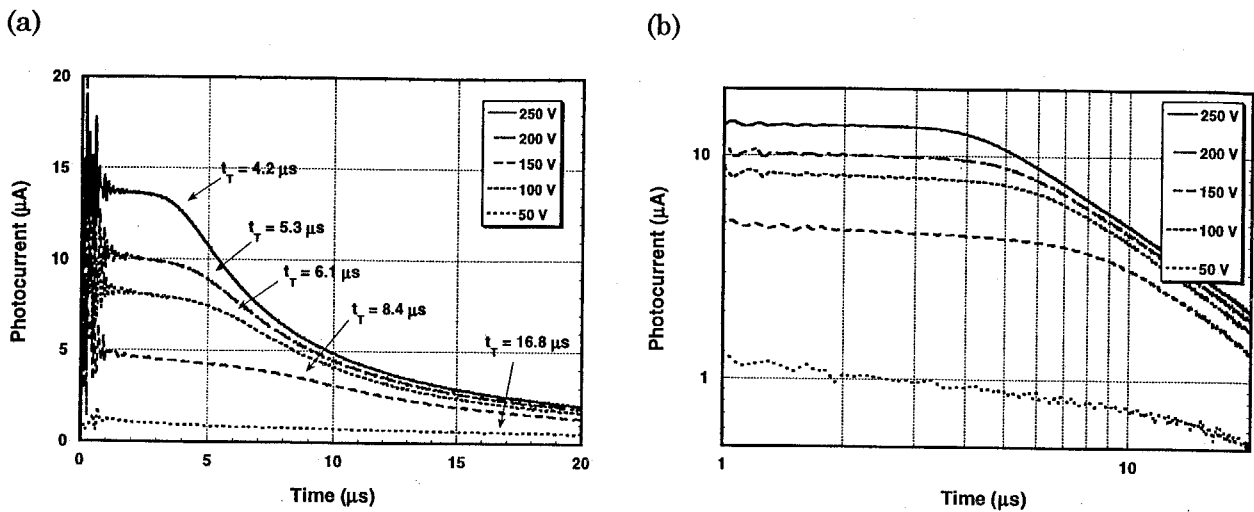


Fig. 3-20 Transient photocurrent curves in SmA phase (95 °C) for positive carrier (a) linear plot (b) double logarithmic plot. Wavelength of excitation light was 337 nm, the sample thickness 9 μm, and electrode area 0.5 cm².

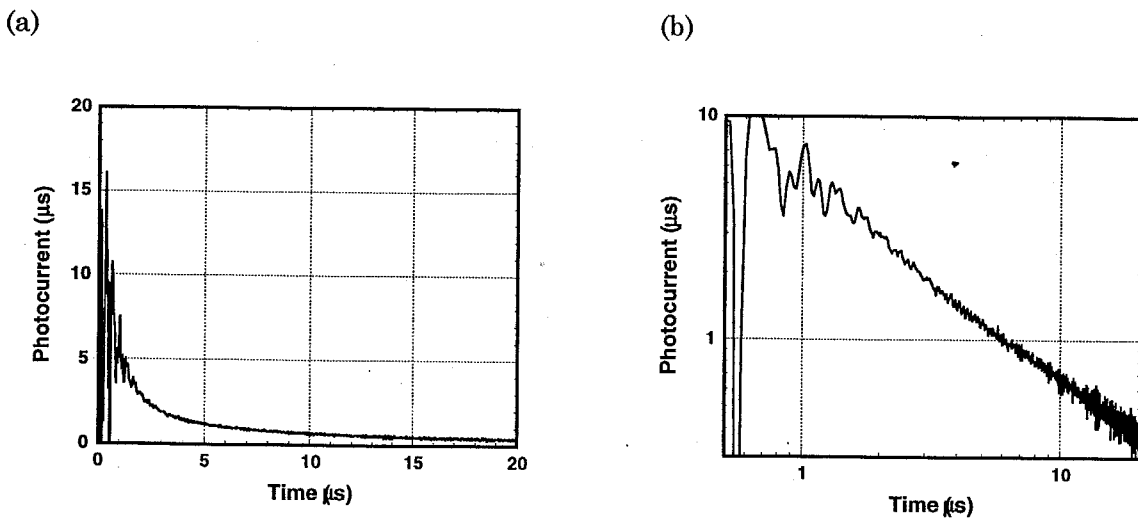


Fig. 3-21 Transient photocurrent curves in SmA phase (95 °C) for negative carrier (a) linear plot (b) double logarithmic plot. Wavelength of excitation light was 337 nm, the sample thickness 9 μm, and electrode area 0.5 cm².

得られた過渡光電流波形は典型的な非分散型の波形であり、両対数プロットした際の傾きは transit time の前は 0、後は -2 であった。これは、ホール輸送過程の分散性がほとんど 0 であるという事を意味しており、バルクホッピングサイトの位置とエネルギーの disorder が小さいことを反映している。正キャリアの移動度を求めるため、Fig. 3-22 に示すように、縦軸に transit time の逆数を、横軸に印加電圧/セル厚² (V/d²) をとり、プロットした。移動度が電界強度に依存しなければ、各点は原点を通る直線の上に載り、そ

の傾

Fig.
func
excit

は電
して
あり
cm²
い値
ル移
SmA

3.

反映
ーク
ても
光強
ら、
た6
渡光

の傾きが移動度になる。以下に 95°C、SmA 相での結果を示す。

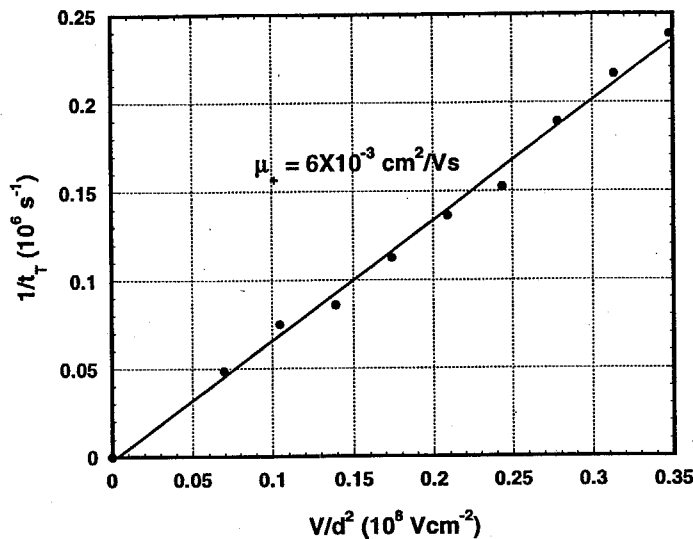


Fig. 3-22 Carrier mobility calculated from a plot of inverted transit time as a function of applied voltage divided by square of sample thickness. Wavelength of excitation light was 337 nm, the sample thickness 9 μm , and electrode area 0.5 cm^2 .

図に示すように、各点は原点を通る直線の上に乗っており、このことから、移動度は電界強度に依存しないことがわかる。このような特性はキャリア移動度が電界強度に対して著しく依存する分子分散ポリマー等のアモルファス電荷輸送材料と極めて対照的であり、むしろ芳香族化合物の単結晶に近い。この直線の傾きから移動度を求めると $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という値が得られた。この値は従来のアモルファス電荷輸送材料よりも約3桁高い値である。また、すでに報告されている hexapentyloxytriphenylene の D_h 相でのホール移動度の5倍の値である。これはディスコティックカラムナー相に比べてより液体的な SmA 相においても速い電荷輸送が進行することを示している。

3. 等方相での過渡光電流波形

等方相では、SmA 相と対照的に、Fig. 3-24 に示すように、正負両キャリアの輸送を反映した過渡光電流波形が得られた。励起光強度が強いときには正負両キャリア共に、ピークを持つ過渡光電流波形が得られた。いずれのキャリアに対する過渡光電流波形においても、ピークの電流値が印加電界の自乗に比例していること、Fig. 3-23 に示すように、光強度を弱くすると、ピークが消え、通常の非分散型の過渡光電流波形が得られることから、これらのピークを持つ過渡光電流波形は空間電荷制限電流に基づくものであると考えた⁶⁾。以下、十分な強度のシグナルが得られるので、解析は空間電荷制限電流に基づく過渡光電流波形を用いて行った。

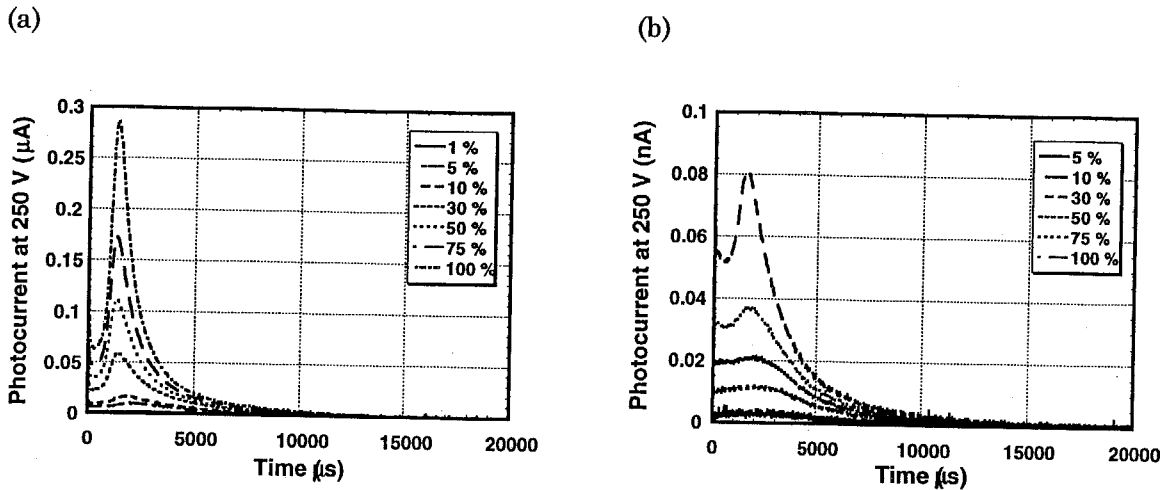


Fig. 3-23 Dependence of transient photocurrent curves on photo intensity in isotropic phase (110 °C) (a) for positive carrier (b) for negative carrier. Wavelength of excitation light was 337 nm, the sample thickness 9 μm, and electrode area 0.5 cm².

等方相では SmA 相と異なり、正負両電荷の輸送を反映した過渡光電流波形が得られ、正電荷の輸送しか見られない SmA 相での挙動とは非常に異なっており、SmA 相と等方相とで電荷輸送機構が異なっている可能性を示唆している。

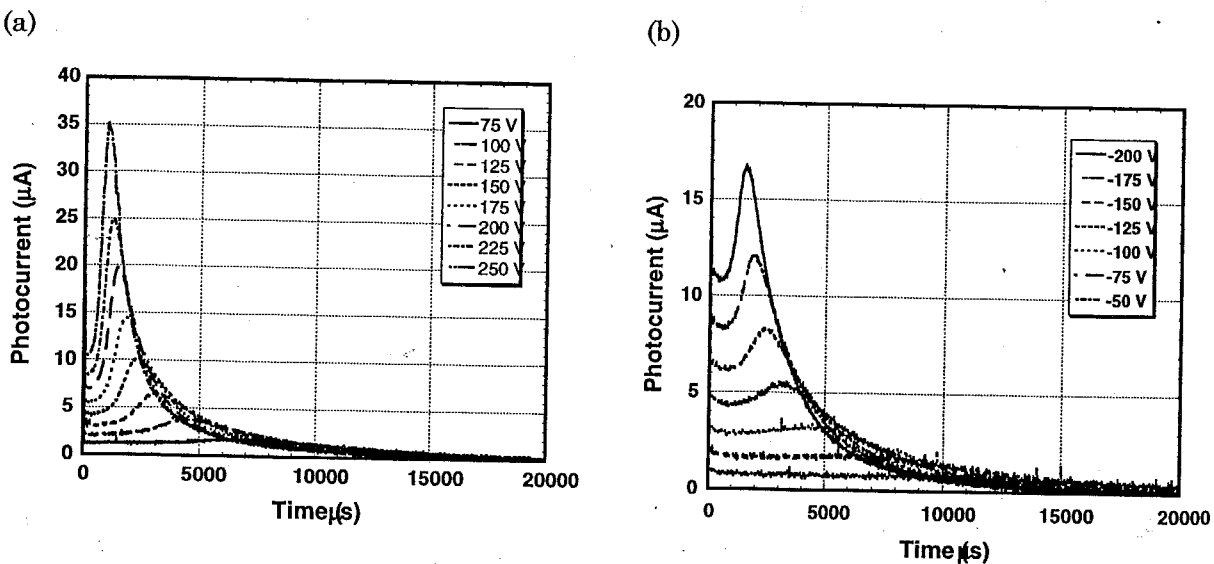


Fig. 3-24 Transient photocurrent curves in isotropic phase (110 °C) (a) for positive carrier (b) for negative carrier. Wavelength of excitation light was 337 nm, the sample thickness 9 μm, and electrode area 0.5 cm².

* 正負両電荷に対する過渡光電流波形のピーク位置から移動度を求めるため、SmA 相と同様に縦軸に transit time の逆数を、横軸に V/d^2 をとってプロットしたところ、いず

れの
いる
Fig.3
たと
して
ほぼ
合物
にお
PNP
の移
(a)

±

Fig.
posit
sam
また
の tr
より
から
これ
度の

れのキャリアの場合も、各点は原点を通る直線上に乗らず、移動度が電界強度に依存していることを示した。そこで、ピーク位置から、その電界強度における移動度を求め、Fig.3-25 に示すように、縦軸に移動度の対数、横軸に電界強度の平方をとってプロットしたところ、いずれの場合も直線関係が成り立ち、正負両キャリアの移動度は電界強度に対して、Pool-Frenkel 型の依存性を示すことがわかった。移動度の値は、正、負、両電荷ほぼ同じ値で、110℃、電界強度 10^5 V/cm で 5×10^{-6} cm²/Vs であった。一般に芳香族化合物の単結晶においてはキャリア移動度は電界強度に依存しない。また、本系の SmA 相においても、移動度は電界強度に依存しなかった。等方性液体においても、後述する 8-PNP-O12 の等方相においては、キャリア移動度は電荷強度に依存せず、本系の等方相での移動度の電界強度に対する依存性の理由は良く分からない。

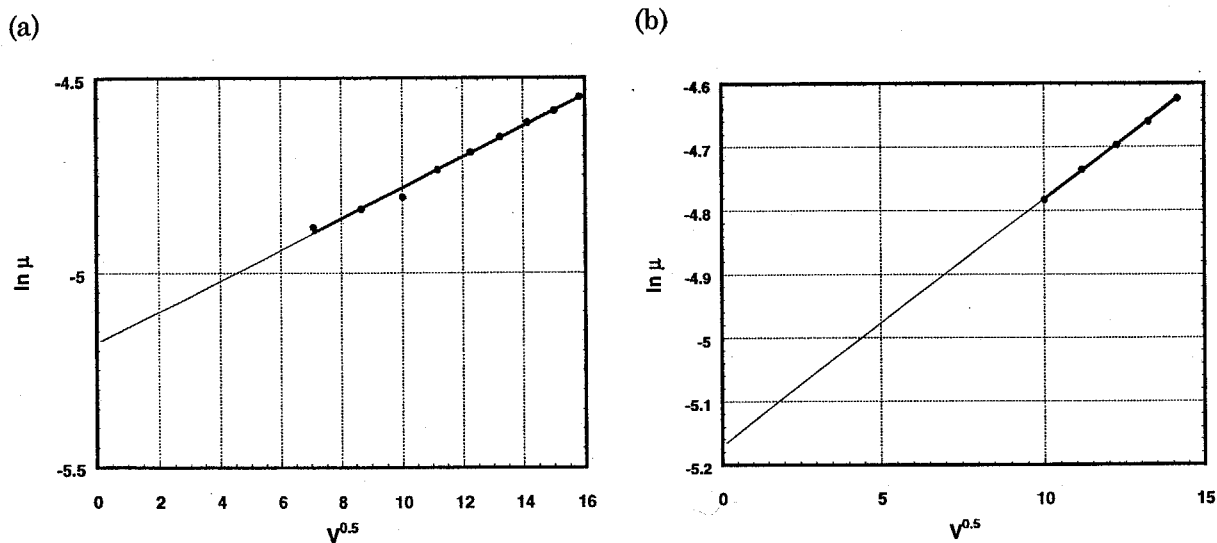


Fig. 3-25 Field-dependence of carrier mobility in isotropic phase (110 °C). (a) positive carrier (b) negative carrier. Wavelength of excitation light was 337 nm, the sample thickness 9 μ m, and electrode area 0.5 cm².

また、負キャリアに関しては、条件によっては、transit が二か所に現われた。この第二の transit に対応する移動度が 10^{-5} cm²/Vs のオーダーで、前述した正負両電荷の移動度よりも大きいこと、また、試料の処理条件によって現われたり現われなかったりすることから、これは、系内に含まれる酸素によって電子がトラップされて、O₂⁻アニオンとなり、これがイオン伝導するためと考えられる。

このように、等方相の電荷輸送特性は SmA 相での特性と大きく異なっていた。移動度の値は SmA 相よりも約 3 桁低下し、電界に対する依存性も大きく変化した。

2-6-2 移動度の温度依存性

Fig.3-26 にキャリア移動度の温度依存性を示す。結晶相の移動度は、得られた過渡光電流波形に transit time に対応するキック点が見られなかったため、求めることができなかった。SmA 相では正電荷の等方相では正負両電荷の移動度を求めることができた。

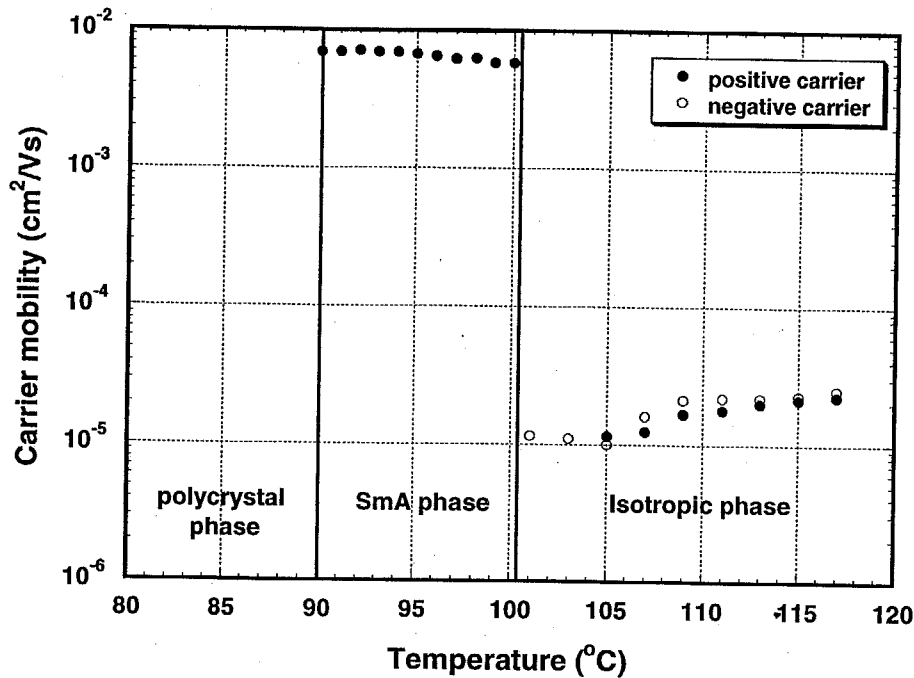


Fig. 3-26 Carrier mobility as a function of temperature.

移動度は相転移にともない、非連続的に変化し、相転移によって電荷輸送過程が劇的に変化していることが示唆された。SmA 相では $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度を示したのに対して、等方相では、正負両電荷共に移動度が約 3 桁低下しており、分子配向が存在する液晶相では、電荷輸送が著しく促進された。また、SmA 相では、移動度は温度にほとんど依存しなかったのに対し、等方相では移動度はほぼ、Arrhenius 型の依存性を示した。これは液晶相と等方相で電荷輸送機構が異なっていることを示唆している。

以上の結果から、SmA 相では等方相よりも約 3 桁高いキャリア移動度が観測され、分子配向を有するという液晶相の特質が電荷輸送の効率化という課題に対して極めて有効なことがわかった。また、キャリア移動度の電界強度、温度依存性が SmA 相と等方相とで非常に異なっており、電荷輸送機構がこれら二相で異なっていることが示唆された。そこで、次に、これら二相での電荷輸送過程に関して考察を加えた。

2-6-3 SmA 相と等方相での電荷輸送機構の比較

序論 1-2 で述べた様に、等方相、液晶相は流動相であるため、電子伝導とイオン伝導両方が進行しうる。本節ではこれら二相で電子伝導とイオン伝導のどちらが支配的なのかに関して議論する。

1. SmA 相での電荷輸送機構

流動相中でのイオン伝導は Walden 則に従うことが知られている。従って、Walden 則を用いて、イオン半径と得られたキャリアの移動度から粘性を見積もることができる。こうして得られた粘性が系の粘性に対応しておれば電荷輸送機構はイオン伝導ということになる。

ここで、分子の半径を 10 \AA と仮定し、移動度を $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 代入すると、粘性 η は $1.6 \times 10^{-5} \text{ Ns/m}^2$ となる。この値は 20°C の水よりも一桁低く、従って、イオン伝導の可能性はありえない。

2. 等方相での電荷輸送機構

等方相では移動度は SmA 相での値の $1/500$ に低下するので、イオン半径を同じく 10 \AA とすると、粘性は $8 \times 10^{-3} \text{ Ns/m}^2$ となる。この値は、70-PBT-S12 の等方相での粘性に近い値である。そこで、伝導機構をより明確にするために、以下の検討を行った。

等方相において 70-PBT-S12 は全濃度領域でドデカン等の長鎖炭化水素類と混和する。そこで、等方相において、系を長鎖の炭化水素で希釈した場合に電荷輸送特性がどの様に変化するかについて考察した。

Fig.3-27 に模式的に示すように、電荷輸送機構がイオン伝導であるならば、キャリアの移動度は Walden 則より、系の粘性によって支配されることになる。従って、系を粘性の低い炭化水素類で希釈すると、系の粘性は低下するので、キャリア移動度は上昇すると予測される。

それに対して、電子伝導が支配的であれば、ホッピング伝導を仮定すると、キャリア移動度は分子間距離に強く依存するはずである。従って、系を炭化水素類で希釈すると、70-PBT-S12 分子間の距離は広がるので、移動度は低下するものと考えられる。以上のことから、70-PBT-S12 の等方相を炭化水素類で希釈した際のキャリア移動度の変化を測定すれば、電子伝導とイオン伝導のどちらが支配的な伝導機構なのかを判別できると考えた。

そこで、本系の等方相を長鎖炭化水素 n-dodecane により希釈し、TOF 法により、希釈に伴う移動度の変化を測定した。

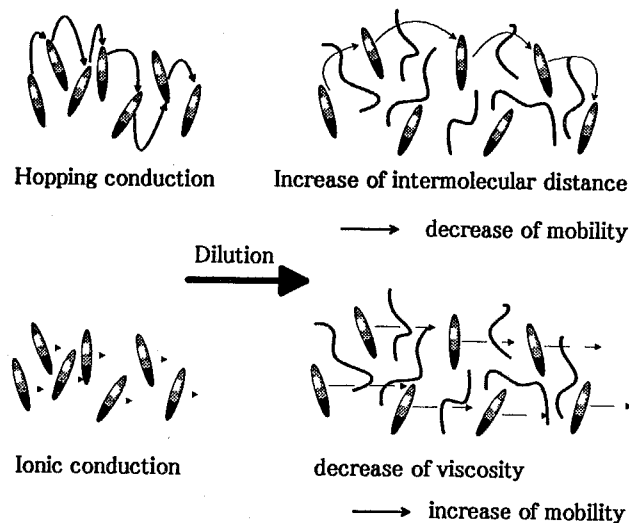


Fig. 3-27 A model scheme of dilution effect in isotropic phase with hydrocarbon liquid. In a case of electronic conduction, increase of intermolecular distance should results in decrease in carrier mobility because they are determined by intermolecular electronic correlation depending upon intermolecular distance. In contrast to electronic conduction, dilution of the isotropic phase with non-viscous hydrocarbon liquid should give increase in mobility because of decrease in viscosity of the media.

Fig. 3-28 に示すように、正負両キャリアともに、希釈により粘性が低下するに伴い、移動度が増大していることが分かる。この事から、本系の等方相での電気伝導機構はイオン伝導であると考えられる。従って、等方相での移動度の温度依存性から得られた活性化エネルギー0.3 eV は等方相の粘性の温度依存性、すなわち、自由体積形成の活性化エネルギーに対応していると考えられる⁸⁾。

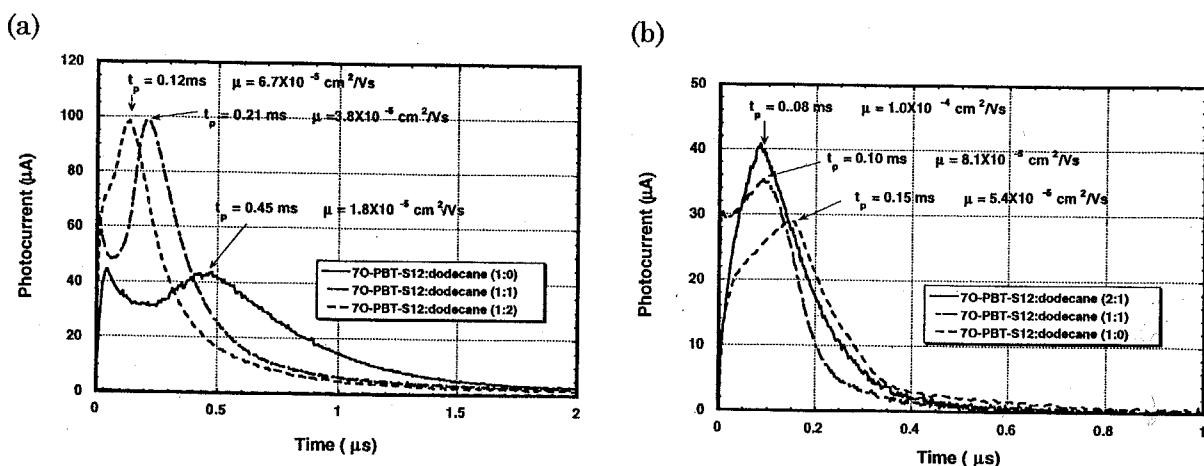


Fig. 3-28 Transient photocurrent curves obtained in the isotropic phase diluted by n-dodecane at various concentration. (a) for positive carrier (b) for negative carrier. Wavelength of excitation light was 337 nm, the sample thickness $9 \mu\text{m}$, and electrode area 0.5 cm^2 .

以上の検討から、等方相では、電子伝導が支配的である SmA 相と異なり、イオン伝導が進行している事が明らかとなった。等方相と SmA 相とを比較すると、SmA 相はより粘性が高く、分子間の電子軌道の重なりが大きい。従って、SmA 相のほうが電子伝導には有利に、イオン伝導には不利になるものと考えられる。

3. 第3章のまとめ

以上の検討から、本系では、分子配向の有無により、電荷輸送機構そのものが変化し、分子配向を有する SmA 相において、電荷輸送が著しく促進されることが明らかとなった。この結果はこれまで、絶縁体、あるいは誘電体として取り扱われてきた液晶材料に、適切な分子設計を行えば半導体的な性質を付与できるということを示しており、液晶材料に対する、全く新しい視点と応用の可能性を明らかにすることができた。

References of the 3rd chapter

- 1) P. M. Borsenberger and O. S. Weiss, *Organic Photoconductors for Imaging System* (Marcel Dekker, Inc., New York, 1993).
- 2) H. Högl, O. Sus, and W. Neugebauer, *German Patent*, 1,068, 115 (1959).
- 3) R. F. Hunter, *J. Chem. Soc.*, 125 (1930).
- 4) J. Mort and G. Pfister, *Electronic Properties of Polymer* (John Wiley and Sons, New York, 1982).
- 5) D. Adam, F. Closs, T. Frey, D. Funhoff, D. Haarer, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher, and K. Siemensmeyer, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 457 (1993).
- 6) J. Simon and J. J. André, *Molecular Semiconductors* (Spriger Verlag, Berlin, 1993.)
- 7) O. Gzowski, *Nature*, **194**, 173 (1962).
- 8) A. Hummel and A. O. Allen, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3426 (1996).

第4章 2-Phenyl-naphthalene 誘導体の分子設計と両極性電荷輸送

前章で議論したように、分子配向を有するスメクティック相において、高速の非分散型の電荷輸送が進行し、キャリア輸送特性が従来のアモルファス光伝導体材料に比べて飛躍的に向上することを見い出した。この結果は、比較的小さな π 電子共役系を持つ分子であっても、液晶相では分子配向することにより、分子間の π 電子軌道の重なりが大きくとれ、かつ、アモルファス材料で顕著な構造的、エネルギー的な disorder が低減されるため、単結晶の場合に類似した、分子間の電荷輸送が効率的に進行するためと考えられ、液晶性半導体が従来の有機アモルファス半導体では実現できなかった高速応答を有する素子への応用が期待される。

ここで問題となるのは、7O-PBT-S12 の SmA 相においてはホールのみが輸送され、電子の輸送は観測されないことである。一般に、アモルファス電荷輸送材料においてはイオン化ポテンシャルの低い材料はホールを、電子親和力の大きな材料は電子を輸送するとされているが、7O-PBT-S12 のイオン化ポテンシャルは 5.4 eV であり、ホール輸送材料として使用されている polyvinylcarbazole (5.3 eV)、triphenylamine (5.4 eV) 等と同程度である¹⁾。それに比べて、電子親和力は 2.0 eV であり、電子輸送材料として知られる trinitrofluorenone (3.8 eV)、diphenoquinone 誘導体(3.9 eV)に比べると、十分に大きいとは言えないものの、polyvinylcarbazole (1.7 eV)、triphenylamine (1.5 eV) に比べると、むしろ大きく、イオン化ポテンシャルや電子親和力の大きさが必ずしも、輸送されるキャリアの符号や移動度に対応していない。この結果は、従来、アモルファス材料で成り立ってきた経験則が液晶系では必ずしも成り立たないことを示唆する。電子輸送性、ホール輸送性を決める要因は何か、という疑問が生じて来る。

また、芳香族化合物の単結晶においては、試料の純度が十分に高ければ、両極性の電荷輸送が進行する事が知られている。例えば、直線型の縮合環化合物においては、 π 電子共役系がベンゼン、ナフタレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセンと拡大しても、正、負、両電荷の移動度は $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーで、大きく変化しない。この結果は、結晶系での電荷輸送においては、電荷輸送特性に対して、分子一つあたりの電子的な性質よりも、分子の配向秩序とパッキングがより大きな影響を与えているという事を示唆している。

前章でも議論したように、スメクティック相での電荷輸送特性は単結晶の輸送特性に類似しており、液晶相においても、純度を十分に上げる事ができれば、単結晶で見られるような両極性の電荷輸送が進行するものと期待される。

この問題は、応用面でも重要である。Fig. 4-1 に示すように、ホールのみならず、電子も輸送できる両極性電荷輸送材料は、構造が単純な単層型電界発光素子、単

層型高速光センサーを作成する上で非常に有利である。例えば、電界発光素子においては、電極から注入されたホールと電子が素子内部で再結合する事により、発光する。従って、高輝度の発光を得るためには電極より注入されたキャリアを内部へ効率よく輸送する必要がある。ところが、通常、この目的に用いられる有機アモルファス半導体はホール、あるいは電子のどちらかしか輸送できない単極性の電荷輸送材料である。そのため、通常、ホール輸送層、発光層、電子輸送層を積層した複雑なデバイス構造を必要とする³⁾。ここで、もしも高移動度の両極性の電荷輸送材料を用いる事ができれば、構造が単純で作製が容易な単層型の電界発光素子を実現できるものと期待される。この事情は高速応答光センサーでも同じである。感光体内部で生成したキャリアが速やかに電極へ輸送されれば外部回路に光強度に対応した電流が流れる。しかし、ここで、片方のキャリアしか輸送されない場合は、輸送されない一方のキャリアが空間電荷を形成し、可動キャリアの輸送を阻害するため、応答速度を損なう原因となる⁴⁾。通常、この問題を克服するために、光キャリア生成層と電荷輸送層からなる積層型構造が用いられるが、構造が複雑になる上に、界面での電荷注入が必ずしも円滑に進行せず、応答速度を損なう原因となる。ここでも、高移動度の両極性電荷輸送材料を用いる事ができれば、minority carrier による電荷輸送の阻害や、電荷生成-輸送層界面の注入の問題を回避する事ができる。

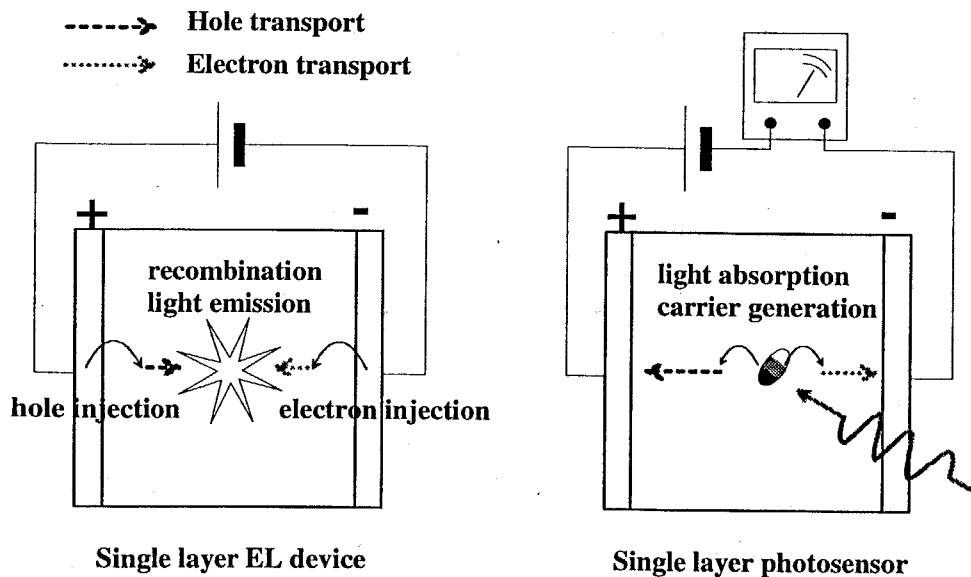


Fig. 4-1 Ambipolar carrier transport materials and their applications

本章ではホールと電子を両方輸送できる液晶性半導体の開発を考え、分子内にナフタレン部位をもつ 2-phenylnaphthalene 誘導体を設計し、その物性評価を行った。

1. 材料設計

これまで、イオン化ポテンシャルが低い材料はホールを、電子親和力が大きい材料は電子を輸送するという説が広く受け入れられており、アモルファス電荷輸送材料の分子設計もこの考え方にに基づき行われてきた。しかし、一般に、一つの分子のイオン化ポテンシャルの低減と電子親和力の増大を同時に実現するのは困難である。従って、有機アモルファス電荷輸送材料に限って言えば、単一の材料で両極性の電荷輸送を実現できた例はない。両極性電荷輸送を実現するためには、正孔、または、電子を輸送できる二つの材料を用いる必要があり、実現できた例としては、二成分系である trinitrofluorenone - polyvinylcarbazole が知られているのみであった⁵⁾。この系においては、ホールが carbazolyl 基を、電子が trinitrofluorenone 分子をホッピングして電荷輸送が進行し、両キャリアの輸送されるチャンネルは別々である⁵⁾。

それに対して、芳香族化合物の単結晶では、単一の材料で両極性の電荷輸送が実現されている。ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセンなどの縮合環化合物のみならず、ポリマー中ではホールしか輸送しないイソプロピルカルバゾールの単結晶においても、ホール、電子共に、 $10^0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーのキャリア移動度を示すことが報告されている⁶⁾。

そこで、有機アモルファス固体で受け入れられてきた材料設計の指針を用いず、スメクチック相での単結晶的な電荷輸送特性に注目し、両極性の電荷輸送が進行する芳香族化合物の単結晶を基にして材料設計を行った。Fig. 4-2 に示すように、ナフタレンやアントラセンのような、結晶相において両極性の電荷輸送を示す部位を mesogenic group に組み込み、液晶相を誘起する事によって、単結晶的な分子配向を形成せしめ、両極性の電荷輸送を実現するという方法を用いた。

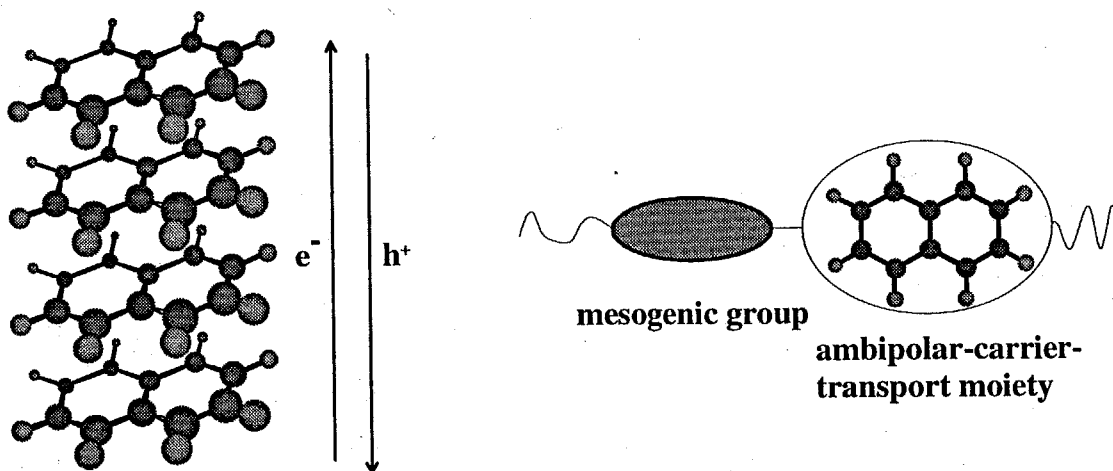


Fig. 4-2 Design of liquid crystalline ambipolar carrier transport materials

1-1 分子設計の基本的な指針

Table 4-1 に示すように、芳香族化合物の単結晶（ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、テトラセン、）においては、原則として両極性の電荷輸送が進行し、ホールと電子の移動度はほぼ同じで、 $10^{-1} \sim 10^0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーであることが知られている。

結晶	キャリア	方向	移動度(cm^2/Vs)
ベンゼン	電子	a	1.5
ナフタレン	電子	a	0.51
	ホール	a	0.88
アントラセン	電子	b	1.0
	ホール	b	2.0
ピレン	電子	c'	0.5
	ホール	c'	0.5
フェノチアジン	電子		1.7
	ホール	⊥	5.0
β -フタロシアニン	電子	c	1.1
	ホール	c	1.4

Table 4-1 Ambipolar carrier transport in aromatic single crystals²⁾

前章で議論したように、スメクティック相での電荷輸送特性は有機アモルファス固体でのそれよりも、むしろ単結晶に近い。従って、ヘテロ原子を含まない中性の芳香族化合物を液晶化できれば、両極性の電荷輸送が実現できると期待される。そこで、光吸収波長が比較的長波長側(近紫外領域)にあり、且つ、置換基の位置選択的導入が容易なナフタレンを基本骨格として分子設計を行った。分子に直線性を与えるため、ナフタレンの6位にアルコキシ基を、2位にアルキルフェニル基を導入した 2-(4'-alkylphenyl)-6-alkoxynaphthalene を合成することにした。

Fig. 4-3 に示した分子動力学計算、および半経験的分子軌道計算による molecular modeling の結果から、2-(4'-alkylphenyl)-6-alkoxynaphthalene は直線性のよい分子である事がわかり、液晶相の発現に有利な分子形状を持つものと考えられる。

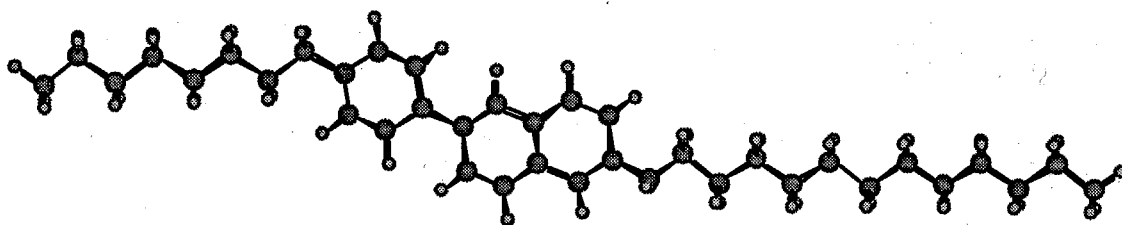


Fig. 4-3 Molecular structure of 8-PNP-O12 optimized by MM2 and MOPAC 93 (AM1 Hamiltonian)

1-2 合成の検討

合成ルートを選択に際しては、収率のみならず、不純物の混入にも留意した。合成の途中で、分離困難な異性体が生成しないこと、イオン性の不純物が混入しないことなどである。特に、遷移金属はしばしば、分離困難な錯化合物を形成することが多い為、用いる場合は触媒反応を採用した。合成は以下のルートに従って行った。

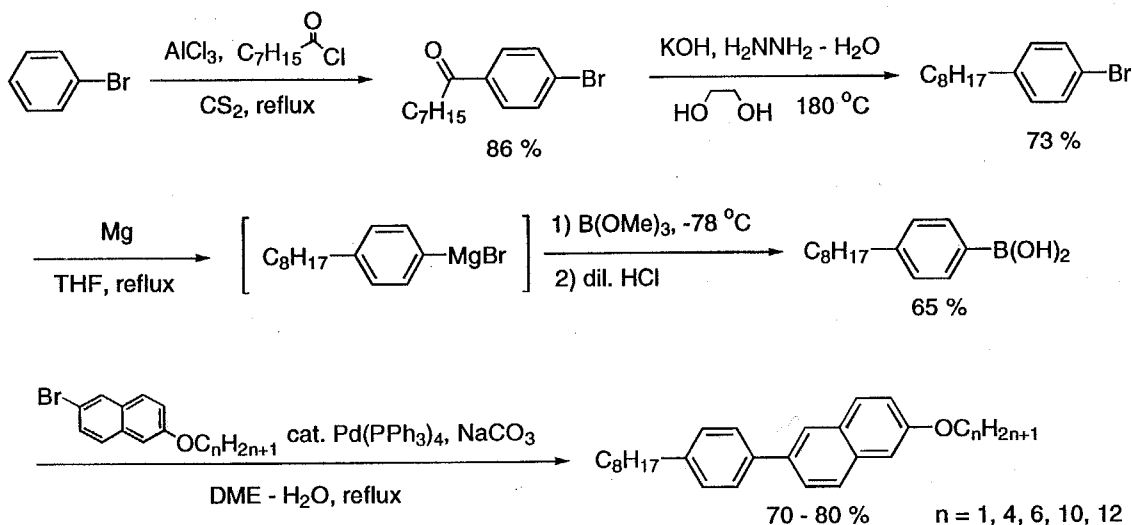


Fig. 4-4 Synthetic route of 2-Phenylnaphthalene derivatives

ブロモベンゼンを出発原料とし、フリーデルクラフツ反応によりアシル化した後、ヒドラジン還元により *p*-bromo-octylbenzene を得た。これに金属マグネシウムを作用させ、グリニャール試剤とした後、ホウ酸トリメチルを作用させてアリールホウ酸を得た。次いで鈴木反応により、アリールホウ酸と 2-bromo-6-alkoxynaphthalene とをカップリングさせ、目的とする化合物を良好な収率で得ることができた。

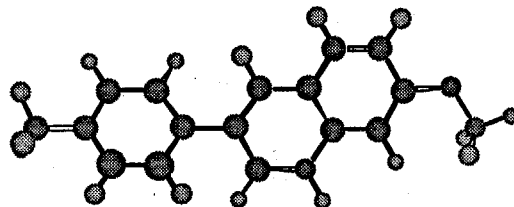


Fig. 4-5 Optimized structure of model compound of 1-PNP-O1 with MOPAC 93 (AM1 hamiltonian)

Fig. 4-5 に示したモデル化合物 8-PNP-O1 のイオン化ポテンシャル(HOMO 準位)、電子親和力 (LUMO 準位) を MOPAC 93 (AM1 Hamiltonian)により計算した

ところ、孤立分子のイオン化ポテンシャルが 8.36 eV、電子親和力が 0.40 eVであった。このイオン化ポテンシャル、および電子親和力の値は、10-PBT-S1 のイオン化ポテンシャル 8.91 eV、電子親和力 0.81 eV よりも小さい。従って、従来のアモルファス材料で受け容れられている考え方に基づけば、本系はホール輸送には有利であるが電子輸送には不利な系であると予測される。

1-3 相転移挙動

これら一連の化合物は、基本的には等方相—SmA 相—SmB 相—SmE 相—結晶相という相系列を示した(化合物によっては SmB 相、あるいは、SmE 相が出現しない)。ただし、アルコキシ基がメチル基の化合物に限り、モノトロピックなネマチック相が出現した。

1. 偏光顕微鏡による組織の観察

偏光顕微鏡観察では、Fig. 4-6 に示すように、SmA 相や SmB 相では、これらの相に特徴的な扇状組織が見られた。SmE 相では、hexagonal lattice が rectangular lattice に収縮するために生ずる disclination line によって形成される縞模様が現れた。混和性試験は、同様の相転移系列を示す 4-octyl-4'-hexyloxybiphenyl (K 30°C SmE 49°C SmB 83°C 等方相)を標準試料と用いて行った。

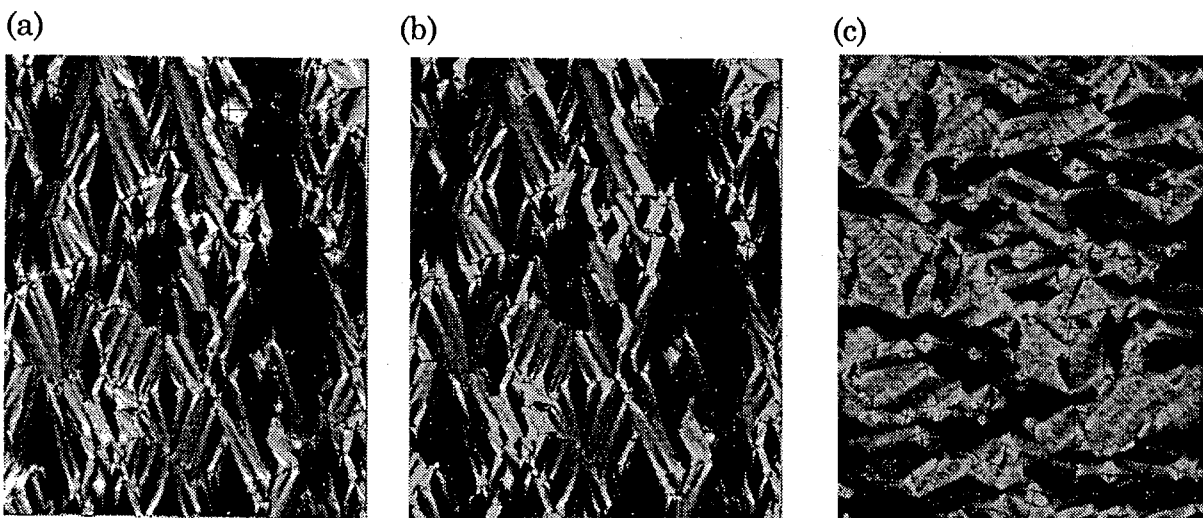


Fig. 4-6 Micrographic textures of 8-PNP-O12. (a) SmA phase (b) SmB phase (c) SmE phase of 8-PNP-O4 Sample thickness was 9 μm .

Table 4-2 に代表的な誘導体の相転移温度を示す。

8-PNP-O1	Iso (134°C N 128°C) 141°C Cryst.
8-PNP-O4	Iso 128°C SmA 122°C SmE 54°C Cryst.
8-PNP-O8	Iso 131°C SmA 111°C SmB 91°C SmE 88°C Cryst.
8-PNP-O12	Iso 121°C SmA 100°C SmB 79°C Cryst.
5-PNP-O1	Iso (125°C N 112°C) 131°C Cryst.

Table 4-2 Phase transition temperatures of 2-phenylnaphthalene derivatives. (N) means a monotropic nematic phase which appears only in cooling process.

いずれの化合物も 50°C から 120°C 付近で、SmA 相、SmB 相、SmE 相を示す。alkoxy 側鎖が短くなるに連れて SmE 相が出現する範囲が拡大する傾向があった。側鎖の熱運動による disorder が少なくなるため、高次のスメクティック相が出現しやすくなっているものと考えられる。

2. X線回折法による相の同定

8-PNP-O4、および、8-PNP-O12 の X線回折の結果を Fig. 4-7、8 に示す。8-PNP-O12 においては、110°C では、 $\theta = 2.44^\circ$ に層間隔に対応するピークが見られ、 20° 付近に層内での分子配向に対応するハークが見られ、分子配列が、層内では液体的であることを示しており、この相が SmA 相であることが分かる。80°C では層間隔に対応する $\theta = 2.36^\circ$ のピークの他に、 19.32° に、層内での hexagonal lattice を示すピークが現れ、この相が SmB 相であることを示している。8-PNP-O4 においては、128°C では SmA 相に特有な回折パターンが得られ、 3.18° に層間隔に対応する回折線が現れるが、100°C では、層間隔に対応する回折線が 3.14° に現れるのに加え、 18.6° 、 20.6° 、 26.0° に、スメクティック層内での分子配向秩序を示す回折線が現われる。この回折線は rectangular lattice の存在を示しており、SmE 相が出現していることを示している。

層間隔に対応する回折角度から層間隔を求めると、8-PNP-O12 の SmA 相 (110°C) で 36.1 Å、SmB 相 (90°C) で 37.4 Å、8-PNP-O4 の SmE 相 (100°C) において、28.1 Å であり、それぞれの分子長 35.5 Å、26.4 Å にほぼ一致している。このことから、これらの材料のスメクティック相では分子は互いに同じ方向を向いて配列している事がわかる。また、8-PNP-O12 の SmB 相における層内の最隣接分子間距離は 4.6 Å、8-PNP-O4 の SmE 相での層内最隣接分子間距離は 3.5 Å となった。

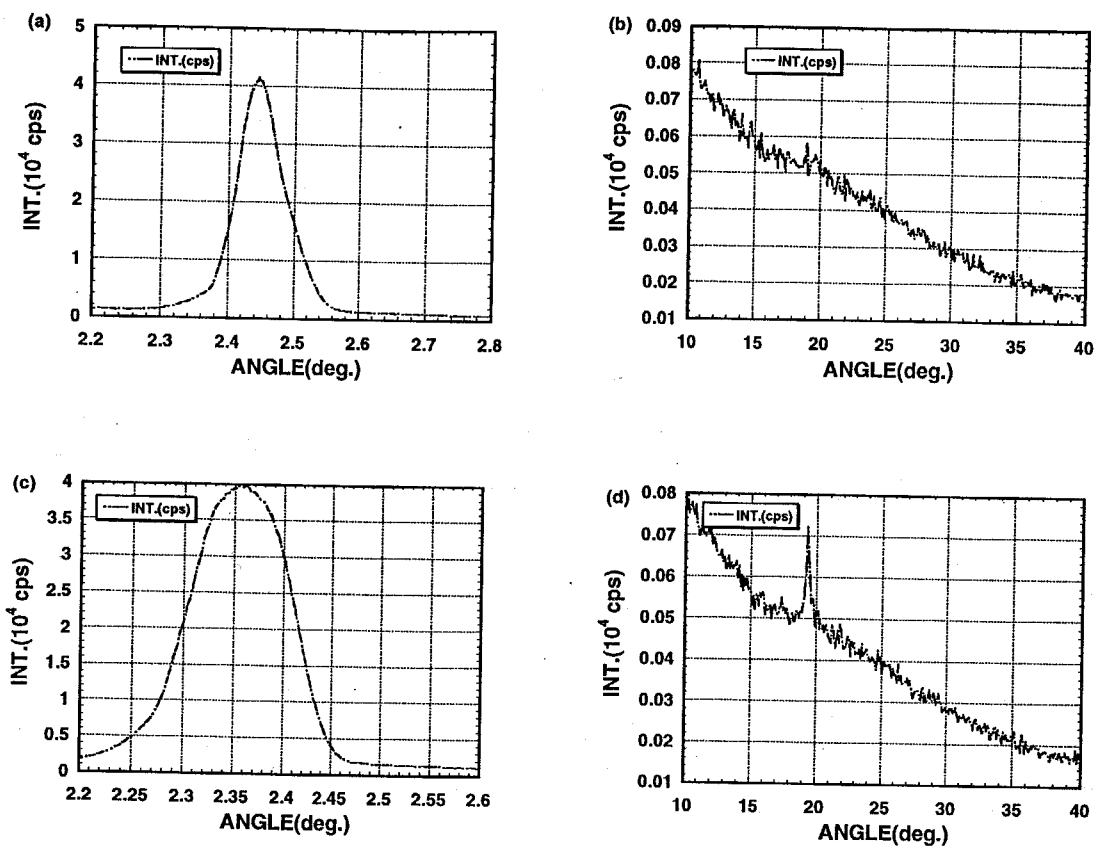
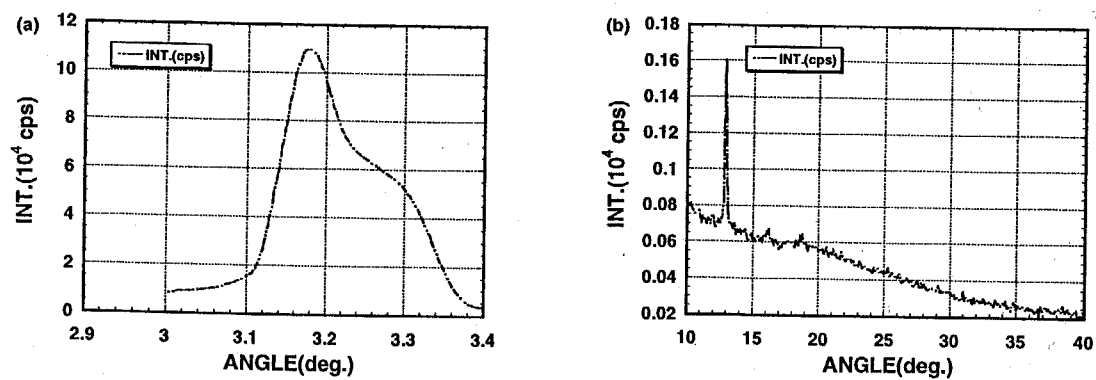


Fig. 4-7 X ray diffraction patterns of 8-PNP-O12. (a) SmA phase (110°C), low angle region (b) SmA phase (110°C), high angle region (c) SmB phase (80 °C), low angle region (d) SmB phase (80°C), high angle region



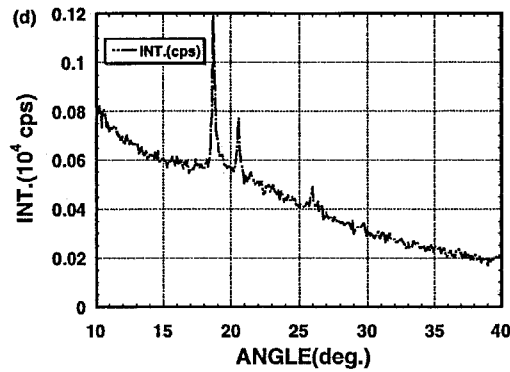
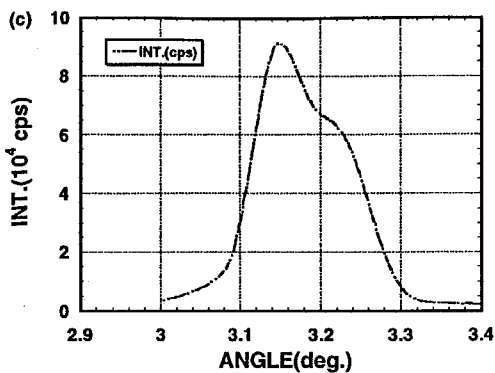


Fig. 4-8 X ray diffraction patterns of 8-PNP-O4. (a) SmA phase (128°C), low angle region (b) SmA phase (128°C), high angle region (c) SmE phase (100 °C), low angle region (d) SmE phase (100°C), high angle region

以下の検討においては、SmA 相と SmB 相が比較的広い範囲で安定に出現する 8-PNP-O12 を用いて検討を行った。

2. 8-PNP-O12 の物性評価

2-1 光学特性

Fig. 4-9 に 8-PNP-O12 の吸収スペクトルを示す。溶液中での吸収極大は 330 nm、300 nm にあった。凝集相でも、ほぼ同じで、吸収極大波長は 300 nm、330 nm であった。等方相、SmA 相、SmB 相で吸収スペクトルの形状、吸収極大波長はほとんど変化しなかった。

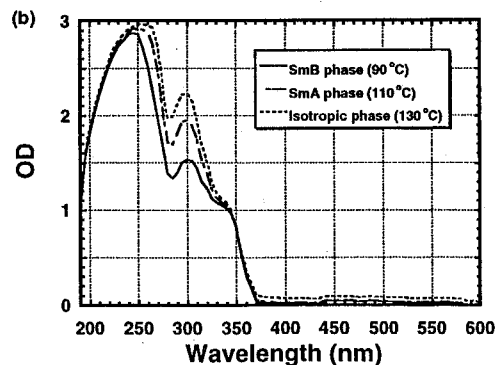
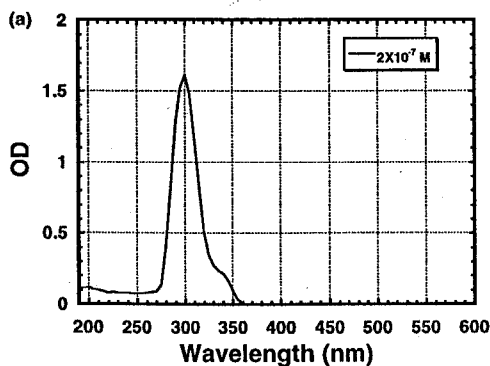


Fig. 4-9 Absorption spectrum of 8-PNP-O12. (a) in CH_2Cl_2 (10^{-7} M) (b) in condensed phase in quartz cell whose thickness was $2 \mu\text{m}$.

300 nm、330 nm の吸収極大波長は π - π^* 遷移に対応している。長波長側の吸収はナフタレン環の禁制遷移に対応しているものと考えられる。

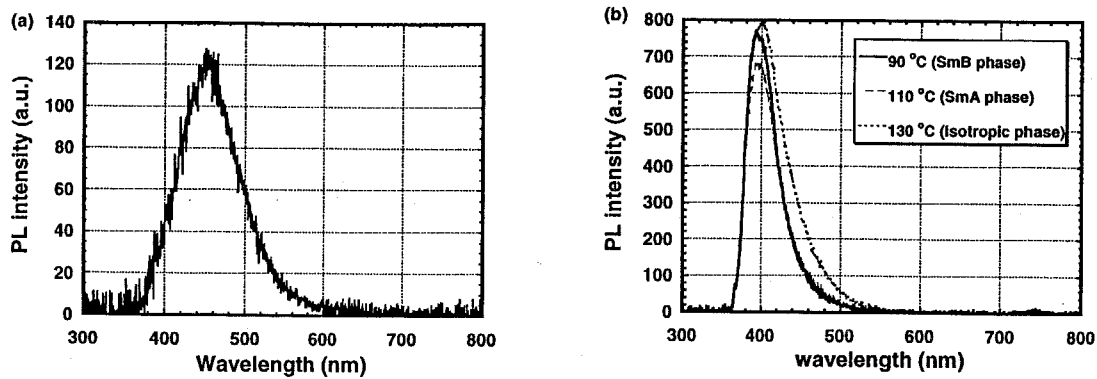


Fig.4-10 Photoluminescence spectrum of 8-PNP-O12. (a) in CH_2Cl_2 (10^{-7} M) (b) in condensed phases in quartz cell whose thickness was $2 \mu\text{m}$.

Fig. 4-10 に示すように、蛍光スペクトルにおいては、発光極大波長は、溶液中で、450 nm、凝集状態で 400 nm にあった。励起波長は 356 nm なので、いずれも、ナフタレン環の長波長側の禁制 π - π^* 遷移に対応しているものと考えられる。溶液中でも凝集状態においても、より長波長側に発光は見られず、エキサイマーの形成は見られなかった。

2-2 暗伝導、および、定常光照射下の光伝導

試料の合成、精製条件に電子物性が非常に強く依存した 2-phenylbenzothiazole 誘導体とは異なり、本系では、合成、精製条件に係わらず、再現性良く、ほぼ一定の電気特性が得られた。これは、8-PNP-O12 が窒素や硫黄などのヘテロ元素を含んでおらず、化学的にも物理的にも非常に安定であるためと考えられる。

試料は粗精製物をヘキサンから再結晶し、得られた白色結晶を空气中で保管した。この状態でも、再現性のあるデータが得られたので、測定直前の精製は行わなかった。ただし、液晶セルの作成の際、液晶をセルに注入した後、真空下 (1 Torr)、 150°C で脱ガスを行った。

1. 各相での電流電圧特性

SmA相、SmB相、等方相での電流電圧特性を Fig. 4-11~13 に示す。暗電流はほぼ、ohmic な特性を示し、各相での暗導電率は、結晶相(50℃)では、 2×10^{-14} S/cm、SmB相(90℃)では、 1.3×10^{-13} S/cm、SmA相(110℃)では、 4.0×10^{-13} S/cm、等方相(130℃)では、 6.5×10^{-13} S/cmであった。ほぼ、ohmic な特性を示しているところから、測定した電界強度の範囲では空間電荷による影響はなく、暗導電率はバルクでの熱励起キャリアの伝導によって支配されているか、電極からの注入キャリアによって律速されているものと考えられる⁸⁾。Fig. 4-14 に示すように、界面での電荷の注入障壁を想定したショットキー型の注入を仮定し⁸⁾、 $\log(\text{電流}) - \text{電圧}^{0.5}$ でプロットすると、高電界側では等方相、SmA相、SmB相のいずれの相においても良好な直線関係を得る事ができた。この材料のHOMO-LUMOギャップは3.8 eVと大きく、熱励起キャリアは少ないと考えられる事から、この材料の三つの相における暗電流は電極からの注入によって支配されているものと考えられる。

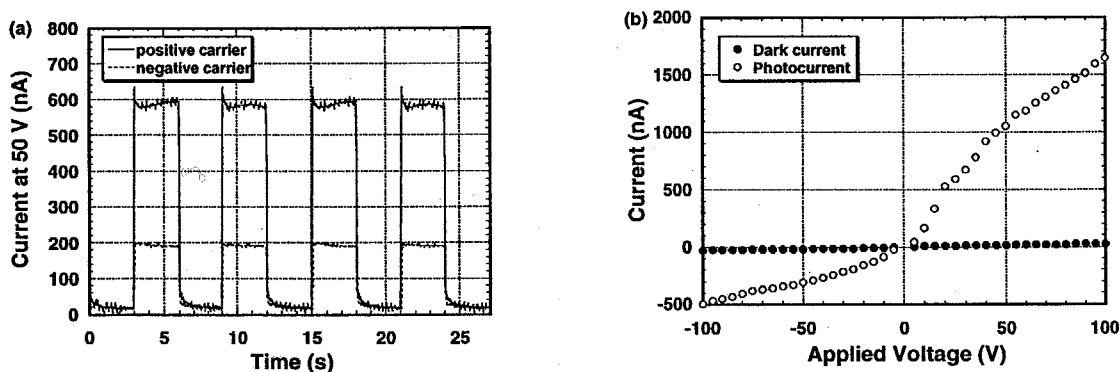


Fig. 4-11 (a) Current response to UV light illumination (b) I-V characteristics in SmB phase (90 °C). ITO/ITO cell was used, whose thickness was 9 μm , electrode area 1cm^2 . Wavelength and intensity of excitation light was 300 ~ 400 nm and 3.2 mW/cm^2 , respectively.

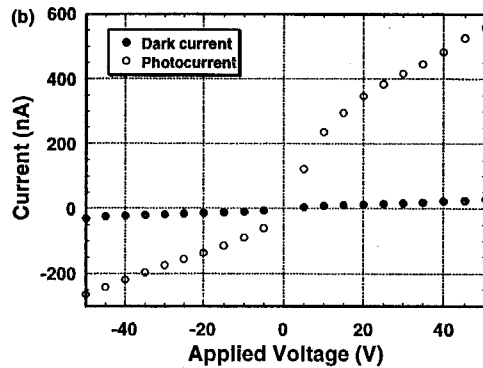
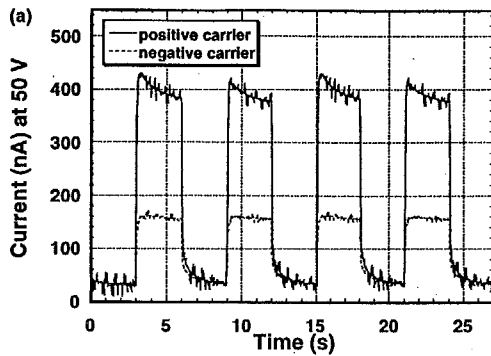


Fig. 4-12 (a) Current response to UV light illumination (b) I-V characteristics in SmA phase (110 °C). ITO/ITO cell was used, whose thickness was 9 μm , electrode area 1cm^2 . Wavelength and intensity of excitation light was 300 ~ 400 nm and 3.2 mW/cm^2 , respectively.

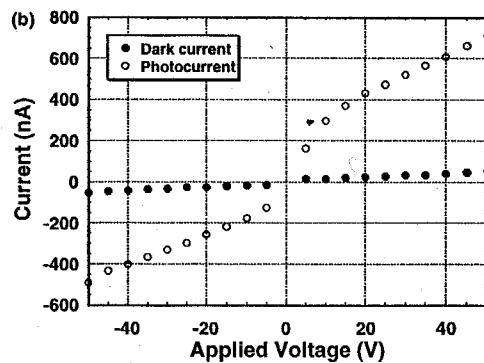
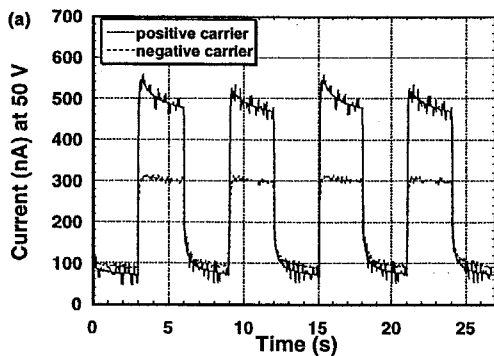


Fig. 4-13 (a) Current response to UV light illumination (b) I-V characteristics in isotropic phase (130 °C). ITO/ITO cell was used, whose thickness was 9 μm , electrode area 1cm^2 . Wavelength and intensity of excitation light was 300 ~ 400 nm and 3.2 mW/cm^2 , respectively.

光電流は、結晶相ではほとんど観測されなかったが、Fig. 4-11 ~ 13 (a)に示すように、液晶相、等方相では光照射に対する、明確な電流値の応答が見られた。低電界側では、ほぼ、ohmicな特性を示したが、高電界側で飽和する傾向を示した。この理由は、電極面から液晶層へのキャリア注入が抑制されているため、高電界側では、光電流がキャリアの Schubweg ($\mu\tau E$) によって支配されているためと考えられる。光導電率は、光強度 5 mW/cm^2 において、SmB 相で、 $1.1 \times 10^{-11}\text{ S/cm}$ 、SmA 相で、 $3.4 \times 10^{-12}\text{ S/cm}$ 、等方相で、 $3.6 \times 10^{-12}\text{ S/cm}$ 、であった。また、液晶相では照射側電極を正にバ

イアスしたほうが、負にバイアスした場合よりも大きな光電流が観測されたが、両者の比は SmB 相で 3.2、SmA 相で 2.7、等方相で 1.7 で、前章で述べた 70-PBT-S12 に比べて、小さかった。これは、ホールしか輸送できない 70-PBT-S12 と異なり、本系がホールのみならず、電子も輸送できるということを示唆していると考えられる。また、この比は相が SmB 相、SmA 相、等方相と、分子配向秩序が低下するに従い、小さくなっている。これは、後に議論するように、SmB 相、SmA 相では電子伝導が進行するのに対し、等方相ではイオン伝導が進行するためと考えられる。

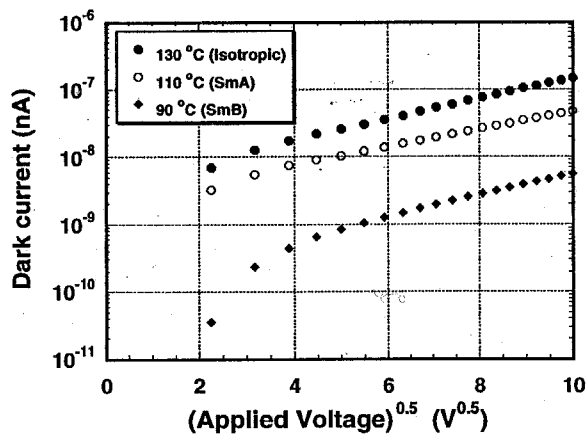


Fig. 4-14 Schottky plot of dark currents in isotropic phase (130°C), SmA phase (110°C), and SmB phase (90°C). ITO/ITO cell was used, whose thickness was 9 μm , electrode area 1cm^2 .

2. 暗電流、光電流の温度依存性

Fig. 4-15 に示すように、暗電流、光電流ともに、相転移に伴い、非連続的な変化を示した。しかし、暗電流の変化はそれほど大きくはなく SmB 相から SmA 相への転移で約 1.1 倍に増大し、SmA 相から等方相への転移で、約 0.8 倍に減少した。系の粘性は SmB、SmA、等方相と転移するに従い、低下し、特に、SmA 相から等方相への転移で劇的に低下する。従って、SmB 相から SmA 相へ転移する際に、暗電流値が殆ど増加せず、SmA 相から等方相へ転移する際に暗電流が減少したということは、本系に含まれるイオン性の不純物が極めて少ないことを意味している。

Fig. 4-14(a) に示すように、各相の中では、暗伝導率は Arrhenius 型の依存性を示し、その活性化エネルギーは、SmB 相で、0.79 eV、SmA 相で、0.81 eV、等方相で、0.90 eV であった。次節で議論するが、液晶相(SmA、SmB 相)では、ホール、および、電子の移動度は温度に依存しないので、暗電流の温度依存性はキャリア生成過

程の温度依存性を反映しているものと考えられる。キャリアの起源としては、本系に含まれているイオン性の不純物、あるいは、電子性のキャリアが考えられる。次節で議論するように、スメクティック相では電子伝導が支配的である事、暗導電率が SmA 相から等方相へ転移する際に減少する事から、液晶相での暗伝導においては電子伝導が支配的であると考えてよい。

電子性キャリアに関しては、1.この材料の HOMO から LUMO へ電子が熱励起されて生成するプロセス、2.電極から液晶相へのキャリア注入、などが考えられる。この化合物の HOMO-LUMO ギャップは 3.8eV であり、暗電流が液晶分子の HOMO-LUMO 励起に基づく thermal carrier によって支配されているならば、暗電流の活性化エネルギーは 1.9 eV になるはずであり、SmA 相、SmB 相での活性化エネルギーに比べてきわめて大きい。したがって、1.のプロセスを反映しているのではなく、2.の電荷注入過程を反映しているものと考えられる。Fig. 4-14 に示すように、電極界面での ITO から 8-PNP-O12 の HOMO へのホール注入を想定すると、その値は、ITO 電極の仕事関数 4.5 - 4.8 eV と、8-PNP-O12 のイオン化ポテンシャル 5.6 eV から、1.1 ~ 0.8 eV となり、暗電流の活性化エネルギー 0.8 - 0.9 eV に近い値となる。

暗伝導挙動がこのような注入率速で説明されるのは、材料の移動度が高い事と、大きい HOMO-LUMO ギャップにより、熱励起キャリアの数が少なくなっているためと考えられる。

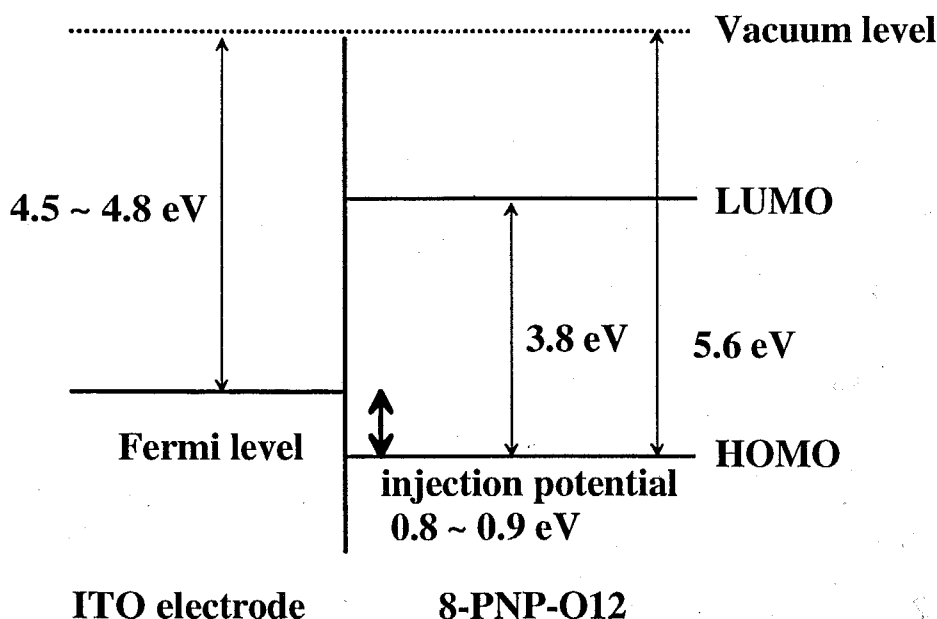


Fig. 4-15 Energy diagram of interface between ITO electrode and liquid crystal layer.

光電流も相転移に伴い、非連続的な変化を示した。光電流の値は、SmB 相、SmA 相、等方相、と、分子配向の秩序が低下するに従って低下した。この結果は電荷生成効率、あるいは、移動度が分子配向秩序の低下に従い、段階的に低下していることを示しており、液晶相で電子伝導が進行していることを示唆していると考えられる。また、SmA、SmB 相内では、光電流の温度に対する依存性は小さく、0.2 eV 以下であったのに対し、等方相では、温度に対して、Arrhenius 型の依存性を示し、その活性化エネルギーは 0.3 eV であった。この結果は液晶相と等方相とで、電気伝導の機構が異なっていることを示唆している。

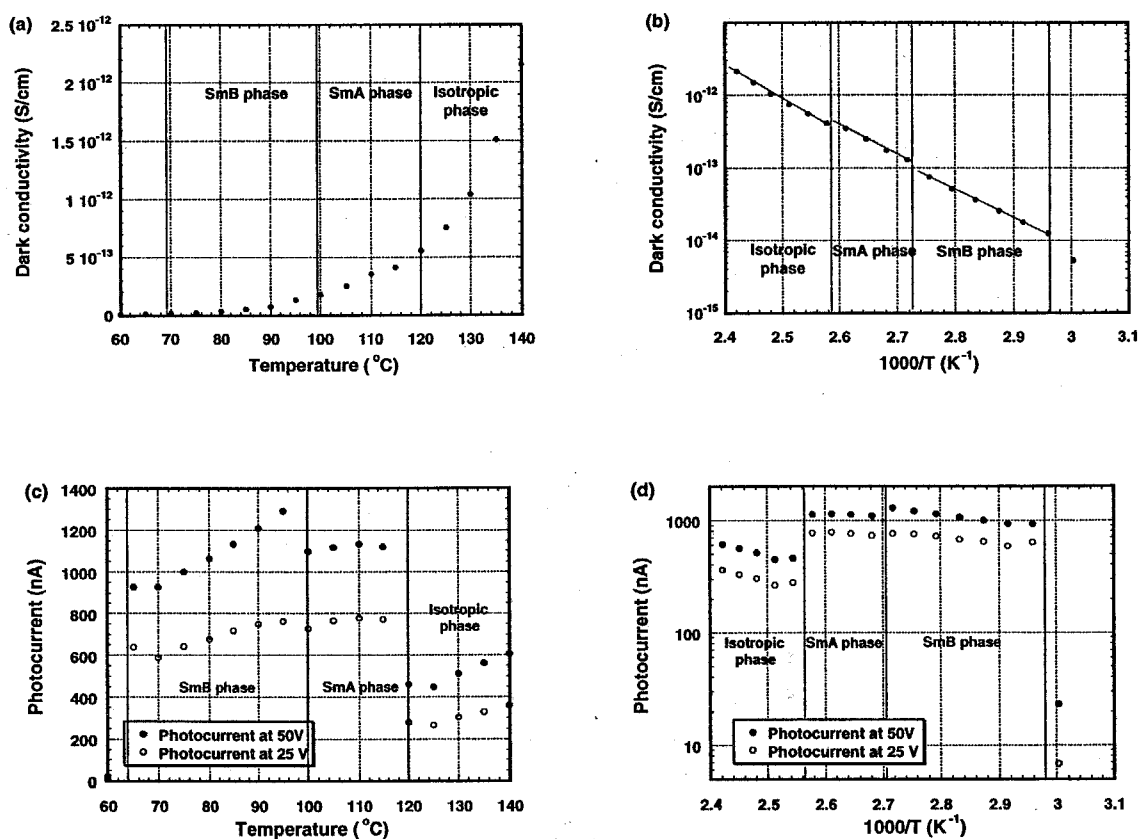


Fig. 4-16 Temperature-dependence of dark and photo-current of 8-PNP-O12. ITO/ITO cell was used, whose thickness was 9 μm , and electrode area was 1 cm^2 . The wavelength and intensity of illuminated light was 300 ~ 400 nm and 1.2 mW/cm^2 . (a) Linear plot and (b) Arrhenius plot of dark conductivity. (c) Linear plot and (d) Arrhenius plot of photoconductivity.

以上の検討から、本系でも、液晶相では電子伝導が進行しており、正キャリアと負キャリアが共に輸送されている可能性があるということが示唆された。そこで、電荷輸送過程に関して詳細な検討を行うため、TOF 法による移動度の測定を行った。

2-3 電荷輸送特性

結晶相、SmA相、SmB相、等方相での過渡光電流波形を相互に比較し、正負両電荷の輸送特性の違い、分子配向秩序が輸送特性に及ぼす影響について議論する。

2-3-1 各相での過渡光電流

液晶相と等方相では、過渡光電流波形が電極材料の種類に依存した。正電荷に対しては、光照射直後の電流値の立ち上がりが使用する電極によって異なり、Al電極を用いた場合には立ち上がりの遅れは見られなかったのに対し、ITO電極を用いた場合には時定数 $10\ \mu\text{s}$ 程度の遅れが見られた。負キャリアに対しては、立ち上がりの遅れは見られなかったが、立ち上がり直後の電流値の減衰 (initial decay) が電極に依存した。ITO電極を用いた場合には、電流値の減衰は見られるものの、それに続く plateau の部分は明確に現れ、transit time に対応するキック点は明確であった。それに対して、Al電極を用いた場合には電流値の初期減衰が著しく、それに続いて出現するはずの plateau が見られず、transit time を決めることができなかった。

1. 結晶相

Fig. 4-17 に示すように、正キャリア、負キャリア共に、シグナル強度は極めて微弱であり、光電流の減衰が見られるのみであった。結晶相は μm 以下のサイズのグレインからなる多結晶であり、そのサイズは冷却速度には依存しなかった。そのため、70-PBT-S12 で見られたような、グレインサイズの効果は現れなかった。

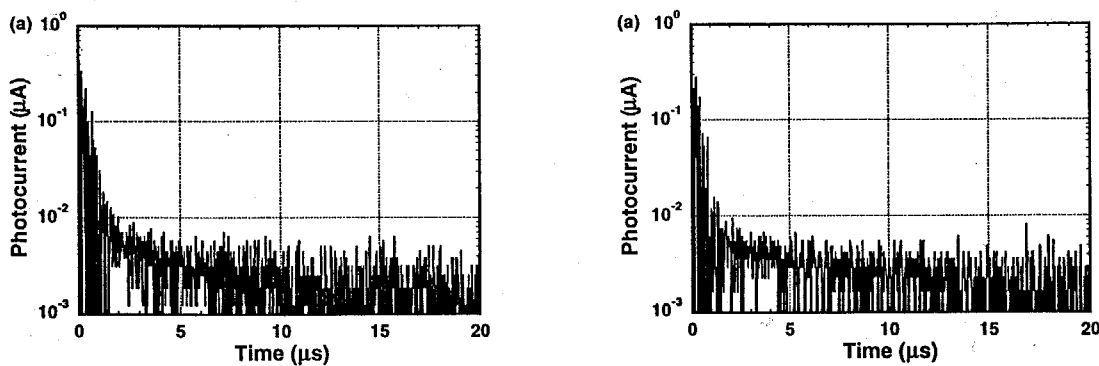


Fig. 4-17 Transient photocurrent in polycrystalline phase of 8-PNP-O12 for (a) positive carrier and (b) negative carrier. ITO/ITO cell was used, whose thickness was $9\ \mu\text{m}$ and electrode area $1\ \text{cm}^2$. Wavelength of excitation light was $337\ \text{nm}$, and intensity $1\ \mu\text{J}/\text{pulse}$.

このような波形が得られる理由としては、照射光の光散乱による実効的な光吸収量の低下に加えて、光照射によって生成したキャリア、あるいはエキシトンが結晶粒界に形成されたディープトラップによって捕捉されるためであると考えられる。

2. SmB 相

液晶相、等方相では、過渡光電流波形が電極材料に依存するため、以下の検討では、定量的な議論が可能な波形を得るため、正キャリアに対しては Al 電極を、負キャリアに対しては ITO 電極を用いた場合のデータについて議論する。

正キャリア、負キャリア共に、電荷輸送を反映した非分散型の過渡光電流波形が得られた。transit time を示すキック点は印加電圧に対応して変化しており、これらの過渡光電流波形が電荷輸送を反映していることを示している。正電荷、負電荷ともに、厚さ $9\ \mu\text{m}$ の試料において、 $100\ \text{V}$ 印加時の transit time は $5\ \mu\text{s}$ となり、 $10^{-3}\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーの移動度を示した。

Fig. 4-18 に示すように、正キャリアにおいては、transit time の後の電流値の減衰が極めて速く、(b) に示した両対数プロットでの傾きは -4 になる。これは、本系が、キャリア輸送の分散を促進する、アモルファス材料に見られるようなホッピングサイトのエネルギー的、構造的 disorder が小さく、トラップ準位となる不純物をほとんど含んでおらず、過渡光電流波形の概略 (tail の部分を除いて) が、キャリアの移動度と、ガウス型の拡散によってのみ決まっているということを示している。

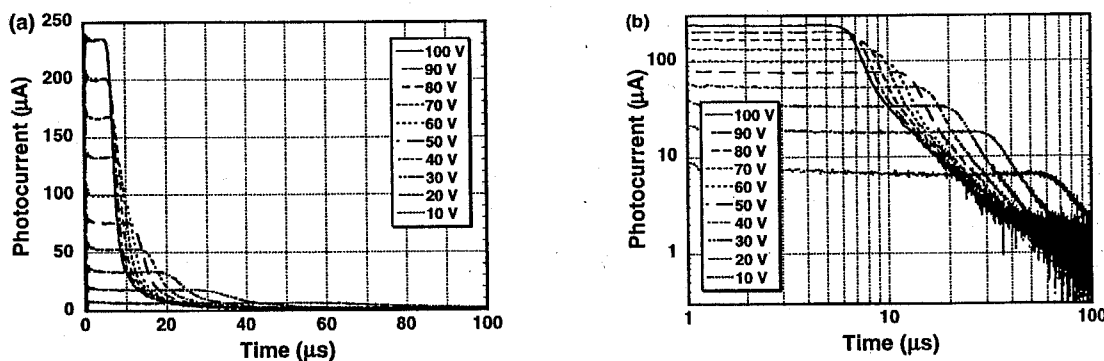


Fig. 4-18 Transient photocurrent for positive carrier in SmB phase ($90\ ^\circ\text{C}$) of 8-PNP-O12. (a) linear plot (b) double logarithmic plot Al/Al cell was used, whose thickness was $11\ \mu\text{m}$ and electrode area $1\ \text{cm}^2$. Wavelength of excitation light was $337\ \text{nm}$, and intensity $1\ \mu\text{J}/\text{pulse}$.

Fig.4-19 に示すように、負キャリアにおいても、transit time 直後の電流値の減衰は非常に速く、両対数プロットでの傾きは -3.5 であるが、傾き-0.5 程度の時定数の異なる遅い減衰が含まれ、tailing する傾向が強く、電流値はなかなか 0 に減衰しない。負電荷に関しては、この tailing と、光照射直後の電流値の減衰は試料の作成条件に依存した。tailing の理由としては、試料に混入する酸素が、負キャリアを捕捉し、イオン伝導することが考えられる。initial decay の原因としては、界面付近に存在する deep trap によってキャリアが捕捉されているものと考えられる。deep trap の実体については不明であるが、電極面に吸着した酸素や不純物イオン、電極界面付近での分子配向の乱れなどが候補として考えられる。

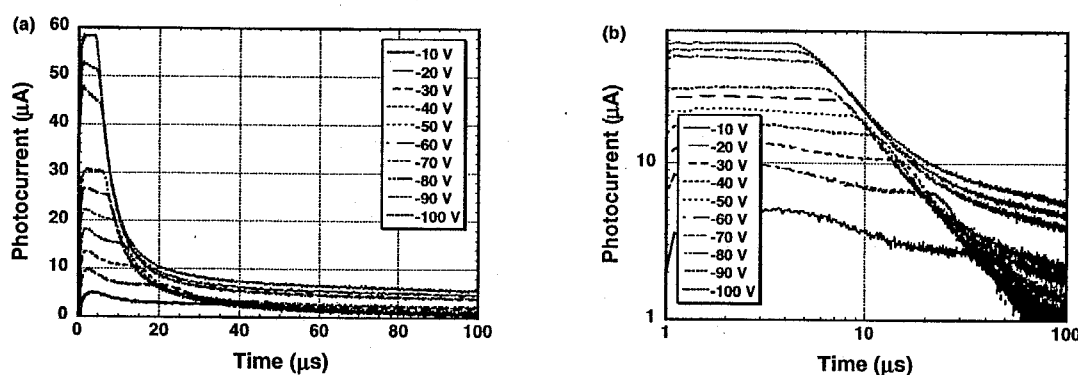


Fig. 4-19 Transient photocurrent for negative carrier in SmB phase (90 °C) of 8-PNP-O12. (a) linear plot (b) double logarithmic plot ITO/ITO cell was used, whose thickness was 9 μm and electrode area 1 cm². Wavelength of excitation light was 337 nm, and intensity 5 μJ/pulse.

移動度を求めるため、Fig. 4-20 に示すように、transit time (t_T)の逆数を縦軸に、電圧(V)/(セル厚(d))²を横軸にとってプロットし、その傾きから移動度を求めた。得られた移動度はホール、電子ともに、ほぼ同じ値で、 $1.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。この値は、triphenylene 誘導体の D_h 相、および、第 3 章で述べた 7O-PBT-S12 の SmA 相でのホールの移動度に匹敵する。また、ホール、電子共に、各点は原点を通る直線上に乗り、移動度は電界強度に依存しなかった。移動度が電界強度に依存しないという特性は、従来のアモルファス有機固体での挙動と著しく異なっており、むしろ、前章で述べた 7O-PBT-S12 の SmA 相での特性やアントラセン、ナフタレンなどの芳香族化合物の単結晶での特性に似ている。また、ホール、電子ともにほぼ同じ移動度で輸送されるという特性は、通常ホール、あるいは電子の一方しか輸送されない有機アモルファス固体¹⁾や、前章で論じた 7O-PBT-S12 の特性と著しく異なる。この点でも、本系の SmB 相での電荷輸送特性は芳香族炭化水素の単結晶に近い²⁾。SmB

相での分子配向性により、ナフタレン部位が配向し、単結晶的な環境が実現されていることと、電子の輸送を阻害する不純物の寄与が極めて小さいと考えられる。

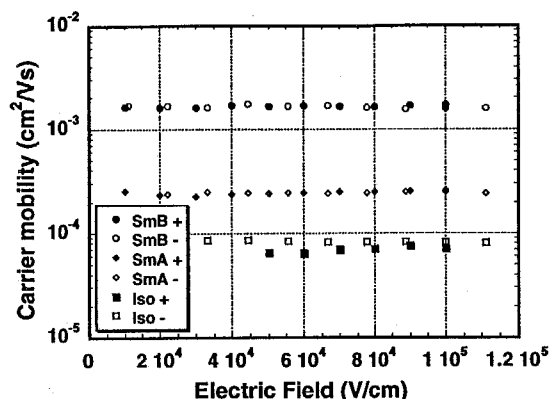


Fig. 4-20 Field-dependence of carrier mobility in SmB, SmA, and isotropic phase of 8-PNP-O12.

3. SmA 相

SmA 相でもホール、電子両方の輸送を反映した過渡光電流波形が得られた。得られた過渡光電流波形は非分散型で、キャリアシートの液晶層内のドリフトに対応する plateau の部分とそれに続く decay の部分が明確に現れている。Fig. 4-21 に示すように、SmB 相と同様に、正キャリアの過渡光電流波形において、transit time の後の電流値の減衰は極めて速く、両対数プロットでの傾きは -4 になる。これは、SmA 相においても SmB 相と同様に、エネルギー的、構造的 disorder、トラップ準位となる不純物のキャリア輸送への寄与が極めて小さいという事を示している。

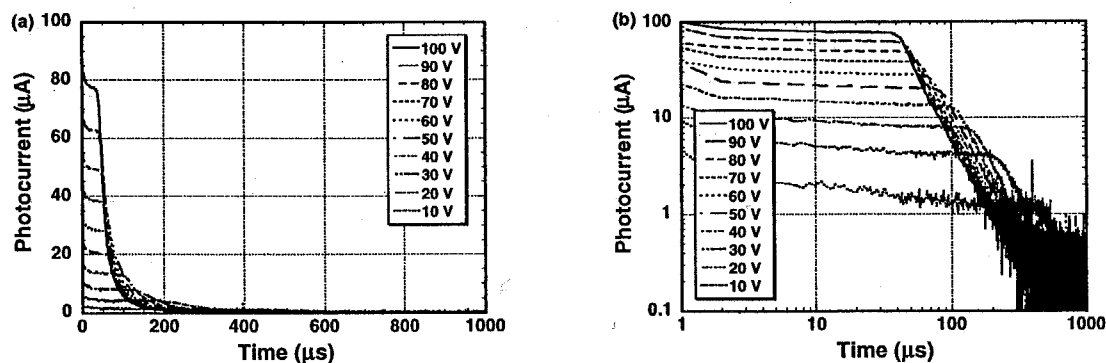


Fig. 4-21 Transient photocurrent for positive carrier in SmA phase (110°C) of 8-PNP-O12. (a) linear plot (b) double logarithmic plot Al/Al cell was used, whose thickness was $11\ \mu\text{m}$ and electrode area $1\ \text{cm}^2$. Wavelength of excitation light was $337\ \text{nm}$, and intensity $1\ \mu\text{J}/\text{pulse}$.

負キャリアの過渡光電流波形を Fig. 4-22 に示す。負キャリアにおいても、transit time 直後の電流値の減衰は非常に速く、両対数プロットでの傾きは-3.5 であった。ただし、SmB 相に見られた遅い時定数の減衰は見られず、tailing する傾向は少ない。この tailing が電荷を捕捉した酸素等のアニオン種のイオン伝導によって起こるならば、粘性がより低い SmA 相では、イオン種の移動度が増大するため、tailing が目立たなくなったものと考えられる。

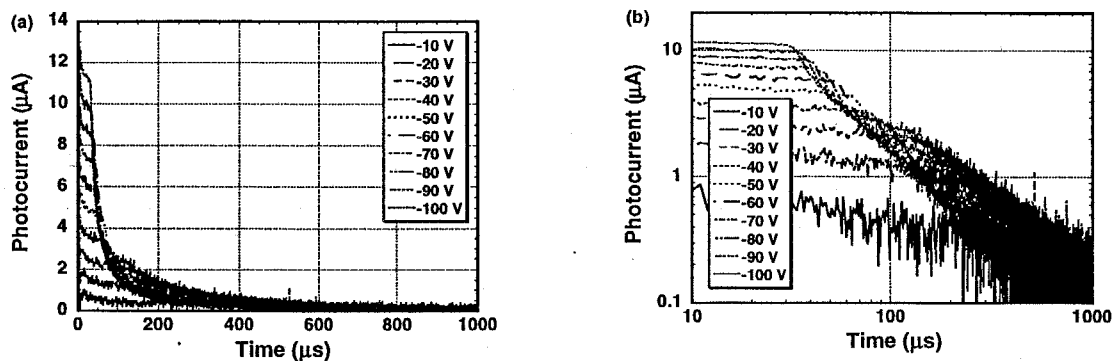


Fig. 4-22 Transient photocurrent for negative carrier in SmA phase (110 °C) of 8-PNP-O12. (a) linear plot (b) double logarithmic plot ITO/ITO cell was used, whose thickness was 9 μm and electrode area 1 cm². Wavelength of excitation light was 337 nm, and intensity 5 μJ/pulse.

前節と同様にして移動度を求めた。Fig. 4-22 より得られた移動度は、ホール、電子ともにほぼ同じ値で、移動度は SmB 相よりも約一桁低下し、 $2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。また、ホール、電子共に、各点は原点を通る直線に乗れり、移動度は電界強度に依存しなかった。ホールと電子の移動度がほぼ同じであるという点、移動度が電界強度に依存しないという特性も SmB 相での結果と同じである。SmB 相と同じく、SmA 相の電荷輸送特性も芳香族炭化水素の単結晶に似ており、この様な特性が分子配向秩序に由来していることを示唆している。

4. 等方相

等方相でも正キャリア、負キャリア両方の輸送を反映した過渡光電流波形が得られた。得られた過渡光電流波形は非分散型であった。

正キャリアの過渡光電流波形を Fig.4-23 に、負キャリアのものを Fig.4-24 に示す。正キャリア、負キャリアの移動度はほぼ同じ値で、 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーであった。次節で議論するように、等方相での電荷輸送機構は液晶相と異なり、電子伝

導ではなく、イオン伝導が支配的である。従って、正、負両キャリアが輸送されるのは、光照射によって液晶分子自身がイオン化し、泳動するためであると考えられ、移動度が正、負両キャリアで同程度なのは、正イオンと負イオンのイオン半径が等しいためであると考えられる。

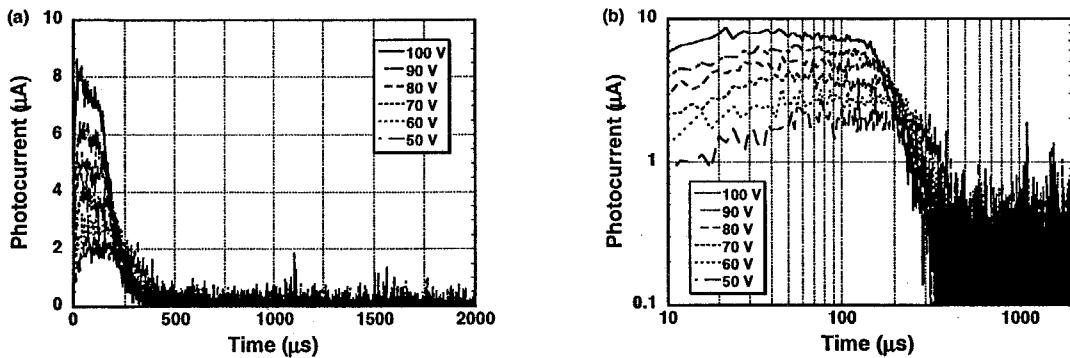


Fig. 4-23 Transient photocurrent for positive carrier in isotropic phase (130 °C) of 8-PNP-O12. (a) linear plot (b) double logarithmic plot Al/Al cell was used, whose thickness was 11 μm and electrode area 1 cm². Wavelength of excitation light was 337 nm, and intensity 40 μJ/pulse.

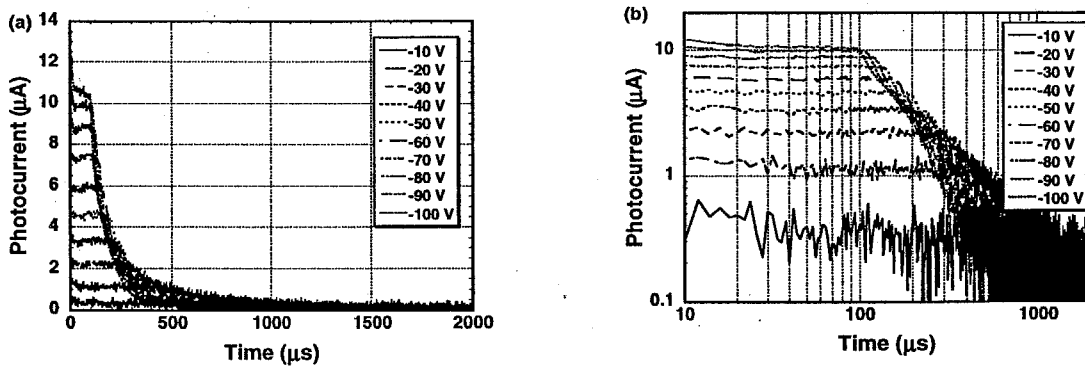


Fig. 4-24 Transient photocurrent for negative carrier under the same condition as fig. 4-23. (a) linear plot (b) double logarithmic plot

前節と同様にして移動度を求めた。Fig. 4-24 に示すように、得られた移動度は、正キャリア、負キャリアともにほぼ同じ値で、 $8.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。また、ホール、電子共に、各点は原点を通る直線上に乗り、移動度は電界強度に依存せず、70-PBT-S12の等方相とは異なった挙動を示した。また、移動度はSmA相よりも約1/3に低下した。これは、後述するように、等方相において分子の配向秩序が消滅し、電気伝導の機構そのものが変化するためであると考えられる。

2-3-2 キャリア移動度の温度依存性

Fig. 4-25 に示すように、相転移に伴い、キャリア移動度は非連続的に変化し、等方相、SmA 相、SmB 相と転移するに従い、段階的に移動度は上昇した。この結果は、分子配向秩序が高次になるに従い、キャリア移動度が增大することを示しており、電荷輸送過程での分子間の分子配向秩序に基づく電子的相関が重要であることを示している。

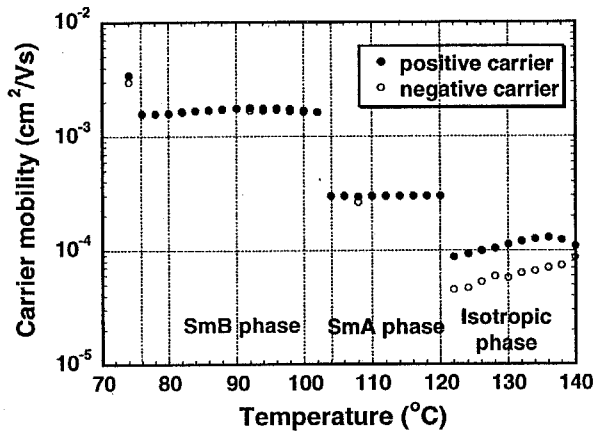


Fig. 4-25 Temperature-dependence of carrier mobility of 8-PNP-O12

SmB 相から SmA 相への転移の際に、キャリア移動度は約一桁低下したのに対して、SmA 相から等方相への転移では移動度の低下は約 1/3 程度であった。この挙動は 70-PBT-S12 において SmA 相から等方相へ転移する際に、移動度が約 2 桁変化することとは対照的である。ここで考慮すべきことは液晶相と、等方相で電気伝導機構が異なっているということである。液晶層でのキャリア移動度が分子間の電子的相関によって決まるのに対し、等方相では、系の粘性によって決まることになる。従って、8-PNP-O12 の等方相での移動度が 70-PBT-S12 の等方相での移動度よりも高いのは、系の粘性を反映しているものと考えられる(イオン半径は同程度である)。

2-3-3 電荷輸送機構に関する考察

前章と同様に、Walden 則に基づく粘性の考察、および、hydrocarbon 希釈系での移動度の変化から液晶相での電気伝導機構について考察する。

1. Walden 則に基づく考察

前章で論じたように、系の粘性と移動度の関係から電荷輸送過程がイオン伝導なのか、電子伝導なのかについて、目安をつけることができる。前章と同様、SmB相、SmA相でイオン伝導を仮定すると、イオン半径を 10\AA 、SmB相での移動度を $1.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、SmA相での移動度を $2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ から、SmB相の粘性は $5 \times 10^{-5} \text{ Ns/m}^2$ 、SmA相の粘性は $3.2 \times 10^{-4} \text{ Ns/m}^2$ となる。得られた値は、SmB相では 20°C の水より一桁低く、SmA相ではそれと同程度である。実際のところは、SmA相、SmB相の粘性は水よりも2桁高い。従って、これら二相ではイオン伝導と考えるのは不合理であり、電子伝導が進行していると結論される。

2. 等方相での炭化水素による希釈の効果

等方相での電気伝導過程がイオン伝導か、電子伝導かを明らかにするため、前章と同様、8-PNP-O12の等方相を炭化水素 *n*-dodecane で希釈し、其の際の移動度の変化に着目した。

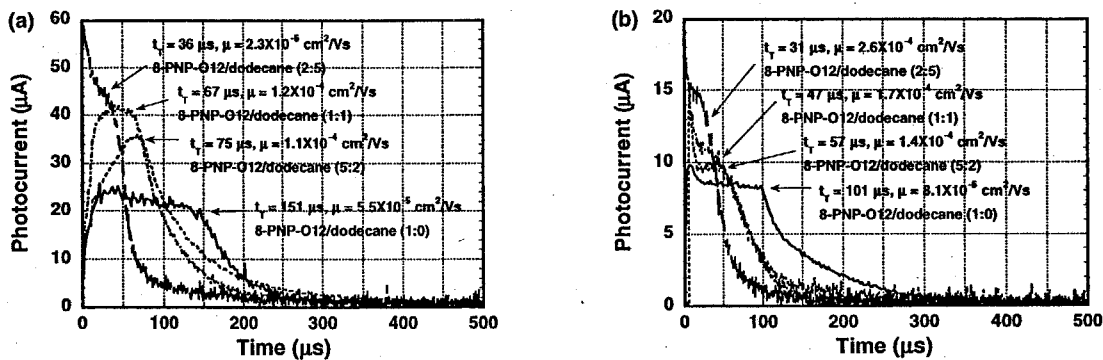


Fig. 4-26 Effect of dilution of the isotropic phase of 8-PNP-O12 with hydrocarbon *n*-dodecane. ITO/ITO cell was used, whose thickness was $9 \mu\text{m}$ and electrode area 1 cm^2 . Wavelength of excitation light was 337 nm , and intensity $40 \mu\text{J/pulse}$.

Fig. 4-26 から明らかなように、正電荷、負電荷とも、*n*-dodecane の割合が増えるに従い、transit time に対応する kink 点が短時間側にシフトしており、移動度は増大していることが分かる。この希釈にともなう移動度の増大は系の粘性の低下に対応していると考えられる。従って、移動度は系の粘性に支配されている事になり、等方相ではイオン伝導が優勢であると結論できる。

等方相においては、移動度が温度に依存しない SmA 相、SmB 相と異なり、キャリア移動度は温度に対して、アレニウス型の依存性を示し、その活性化エネルギーは、正負両キャリア共に、0.3 eV である。この値は、有機低分子液体でのイオン伝導の典型的な値であり、系の粘性の温度依存性を反映していると考えられる⁹⁾。

3. 第4章のまとめ

以上、検討を行った結果、本系の SmA 相、SmB 相において、芳香族化合物の単結晶に似た両極性電荷輸送が進行し、特に、SmB 相においては、ホール、電子両キャリアの移動度は $1.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達した。このように、芳香族化合物の単結晶を基にした材料設計を行うことにより、有機アモルファス固体では困難とされてきた単一物質での両極性電荷輸送を実現することができた。

この材料のイオン化ポテンシャルを測定した所、5.6 eV であった。この値は triphenylamine 系のアモルファス有機固体 ($I_p = 4.5 \sim 5.0 \text{ eV}$) に比べて、非常に大きな値である。また、吸収極大波長から求めた電子親和力は 2.2 eV に過ぎず、従来の代表的な電子輸送材料 trinitrofluorenone ($E_A = 3.8 \text{ eV}$)、diphenoquinone 誘導体 ($E_A = 3.9 \text{ eV}$)¹⁰⁾ に比べて極めて低い。この結果は、少なくとも、単結晶や液晶等の、分子配向系では、キャリア移動度は分子のイオン化ポテンシャルや電子親和力に依存しないということを示している。

Bässler が指摘したように¹¹⁾、ホッピング伝導において重要なのは分子間の電子の交換である。この過程で関与するのはホール輸送においては HOMO と HOMO の overlap であり、電子輸送においては LUMO と LUMO の overlap である。従って、移動度に関係するのは、HOMO や LUMO の絶対的な位置ではなく、相対的な位置関係である。従って、イオン化ポテンシャルの低減や電子親和力の増大によって HOMO や LUMO の絶対的な位置を最適化するよりも、分子配向の導入や disorder の低減によって分子軌道間の相対的な位置関係を最適化して分子軌道の overlap の向上を図るほうが有利であるということになる。

しかし、この仮定が正しければ、第3章で議論した 7O-PBT-S12 において電子が輸送されないという実験結果を説明できない。今後、更に多くの液晶材料を用いて検討する必要があるだろう。

8-PNP-O12 の暗導電率は SmB 相で 10^{-13} S/cm 、SmA 相で 10^{-13} S/cm 、等方相で 10^{-13} S/cm であり、通常の液晶材料に比べて非常に低い値であった。暗導電率は温度に対して、Arrhenius 型の依存性を示し、活性化エネルギーはいずれの相でも 0.8-1.1 eV であった。この値は ITO 電極と液晶界面のホール注入障壁に対応しており、液晶相での暗導電率が電極からのホールの注入によって律速されている事を示して

いる。

8-PNP-O12 は液晶相で紫外光照射時に大きな光伝導性を示し、その光伝導率は SmB 相で 10^{-11} S/cm、SmA 相で 10^{-12} S/cm、等方相で 10^{-12} S/cm であった。光導電率は光照射側電極を正にバイアスした方が負にバイアスした時の値よりも大きかった。これはホールのみならず、電子も輸送されているためであると考えられる。

8-PNP-O12 の電荷輸送特性を TOF 法によって検討した。その結果、SmB 相、SmA 相、等方相で、両極性の電荷輸送が進行した。正電荷と負電荷の移動度はほぼ同じで、SmB 相で、 1.6×10^{-3} cm²/Vs、SmA 相で、 2.5×10^{-4} cm²/Vs、等方相で、 8×10^{-5} cm²/Vs であった。液晶相では正負両電荷の移動度は電界強度、温度に対してほとんど依存しなかった。液晶相では単結晶的な環境が形成されるため、単結晶に似た電荷輸送特性を示すものと考えられる。

Walden 則による考察から、液晶相では電子伝導が進行しているものと考えられる。等方相では、*n*-dodecane による希釈効果からイオン伝導が支配的であると考えられる。

References of the 4th chapter

- 1) P. M. Borsenberger, O. S. Weiss, *Organic Photoconductors for Imaging Systems* (Marcel Dekker, Inc., New York, 1993).
- 2) J. D. Wright, *Molecular Crystals* (Cambridge University Press, Cambridge, 1987).
- 3) C. W. Tang and S. A. van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
- 4) K. Meier, *Spectral Sensitization* (Focal Press, New York, 1968).
- 5) W. G. Gill, *J. Appl. Phys.*, **43**, 5033 (1972).
- 6) J. H. Sharp, *J. Phys. Chem.*, **71**, 2587 (1967).
- 7) N. Miyaura, T. Yanagi, and A. Suzuki, *Synth. Commun.*, **11**, 513 (1981).
- 8) J. Simon and J. J. André, *Molecular Semiconductors* (Springer Verlag, Berlin, 1993).
- 9) O. Gzowski, *Nature*, **194**, 173 (1962).
- 10) Y. Yamaguchi, T. Fujiyama, H. Tanaka, and M. Yokoyama, *Chem. Mater.*, **2**, 341 (1990).
- 11) H. Bäessler, *Philos. Mag. B*, **50**, 347 (1984).

第5章 2-Phenyl-naphthalene 誘導体の電荷輸送過程の解明

前章において、8-PNP-O12の光伝導挙動と電荷輸送特性とについて議論した。SmA、SmB相において、電子伝導に基づく高速の両極性電荷輸送が進行し、移動度はそれぞれ、 10^{-4} 、 10^{-3} cm²/Vsであった。移動度は液晶相では温度、電界強度に依存せず、芳香族化合物の単結晶に類した電荷輸送特性を示した。

この系は2-phenylbenzothiazole誘導体と異なり、電気特性などの物性は極めて安定で再現性があり、経時変化もほとんど見られなかった。また、TOF法による過渡光電流の減衰も極めてシャープで、キャリアがガウス型に空間分布していると思わせる、理想に近いgaussian transport¹⁾が進行しているものと考えられた。これは、不純物の混入が少なく、材料自身が化学的熱的にも非常に安定であるためと考えられる。したがって、この系は液晶性半導体の基礎物性を明らかにする上で、もっとも適切なモデル系になるものと考え、液晶相での電荷輸送過程の特徴を明らかにすべく、以下の検討を行った。

1. 光伝導挙動の異方性

1-1 背景

分子構造に異方性を持つ液晶分子が分子配向すると、物性の上で様々な異方性が現れる。物性値の異方性は液晶材料の特徴の一つである。特に、屈折率の異方性、誘電率の異方性は重要で、液晶ディスプレイが動作するのはこれらの異方性を利用しているためである。それに対して、液晶の示す電気伝導に関する異方性の議論は非常に限られてきた。イオン伝導に関しては、動的散乱の際のCarr-Helfrich不安定性に関する議論、ネマティック相での異方性に関する議論^{3,4)}、ネマティック相、SmA、SmB相での異方性に関する議論⁵⁾がなされてきた。

液晶相でのイオン伝導の異方性は本質的に、液晶相の粘性の異方性に由来する。従って、ネマティック相では、director方向の移動度が、それに垂直な方向の移動度よりも大きい⁶⁾のに対し、スメクティック相では、層状構造が形成されるため、directorに垂直な方向、すなわち、スメクティック層内の移動度のほうが、層に垂直な方向の移動度よりも大きくなる⁷⁾ことが知られている⁵⁾。しかしながら、電子伝導における異方性は、これまで、液晶中で電子伝導が観測された例がなかったため、最近まで全く知られていなかった。

電子伝導に基づく異方性に関しては、電荷輸送が分子軌道の重なりを介して進行するため、ホッピングサイトとなる芳香環コア部分の π 軌道の重なりが大きい方向に

電場が印加された場合に、電荷輸送は速く、逆に、長鎖のアルキル鎖のため、芳香環の π 軌道の重なりが大きく取れない層間では電荷輸送は進行しにくくなると予測される。最近見出されたディスコティック液晶系においては、この予想通り、磁場配向した doped-triphenylene 誘導体の D_h 相を用いて、電子伝導に基づく電気伝導性の異方性が実証されている⁶⁾。しかし、calamitic mesophase での電子伝導の異方性を実証的に議論した研究は未だ存在していない。

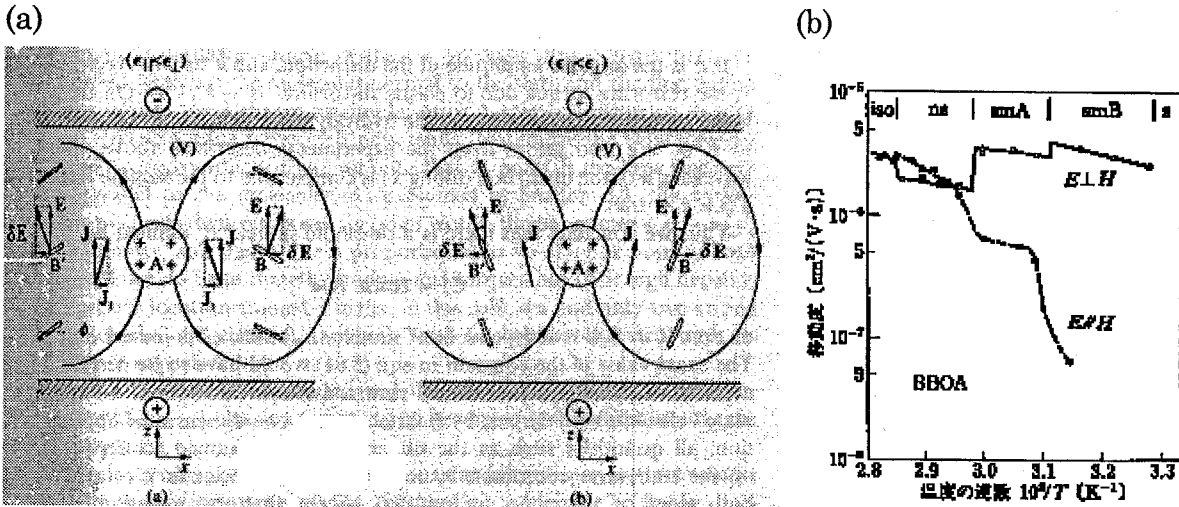


Fig. 5-1 Anisotropy in ionic conduction in liquid crystal materials (a) Carr-Helfrich instability. A hydrodynamical instability is induced by an anisotropy in ionic conductivity of nematic phase containing ionic impurity under an application of electric field⁷⁾. (b) anisotropy in ionic mobility in nematic and smectic phases. Ionic carrier mobilities were measured with TOF method in homogeneous- and homeotropic-aligned cells. In contrast to the anisotropy in nematic phase exhibiting larger mobility along the director, larger ionic mobility was obtained within smectic layers in SmA and SmB phases⁵⁾.

また、材料としての視点からは次のようなことがいえよう。有機材料の中では、芳香族化合物の単結晶は三次元的な分子の配向に基づく両極性電荷輸送、高移動度、非分散型伝導、といった性質を備えており、電荷輸送特性だけに注目すれば、単結晶が最も優れていることになる。しかし、有機物を電子材料として捕らえた場合には材料としての均一性が不可欠となる。そのため、従来の有機電荷輸送材料、有機半導体においては、電荷輸送特性を犠牲にして等方的なアモルファスという形態を材料に与えることにより、材料としての均一性を保持しようというアプローチがなされてきた。言い換えれば、材料の分子配向に基づく異方性と優れた電気特性を犠牲にすることに

より、材料としての均一性を保持してきた、とも言えよう。従って、実用的に用いられている有機半導体材料は本質的に、等方的であり、それに異方性を付与するのは困難であった。それに対して、液晶材料においては、材料としての均一性を液晶材料の液体性によって、芳香族化合物の単結晶の優れた電気特性をできる限り犠牲にせずに、材料としての均一性を確保することが可能である。従って、材料としての均一性を保持しながら、液晶材料が持つ種々の物性の異方性を最大限に利用することにより、より高度な機能を持つデバイスを構築することが可能なのである。

そこで、本節では、定常光電流測定と TOF 法による過渡光電流の測定によって、液晶分子を電極基板に対して水平に配向させたセルと垂直に配向させたセルの光伝導挙動を比較し、構造の異方性と測定される光伝導性の異方性について論ずる。更に、SmB 相においては、ホールトラップを加えた場合のホール移動度のトラップ濃度依存性が二次元の trap-controlled hopping で説明できることを示す。

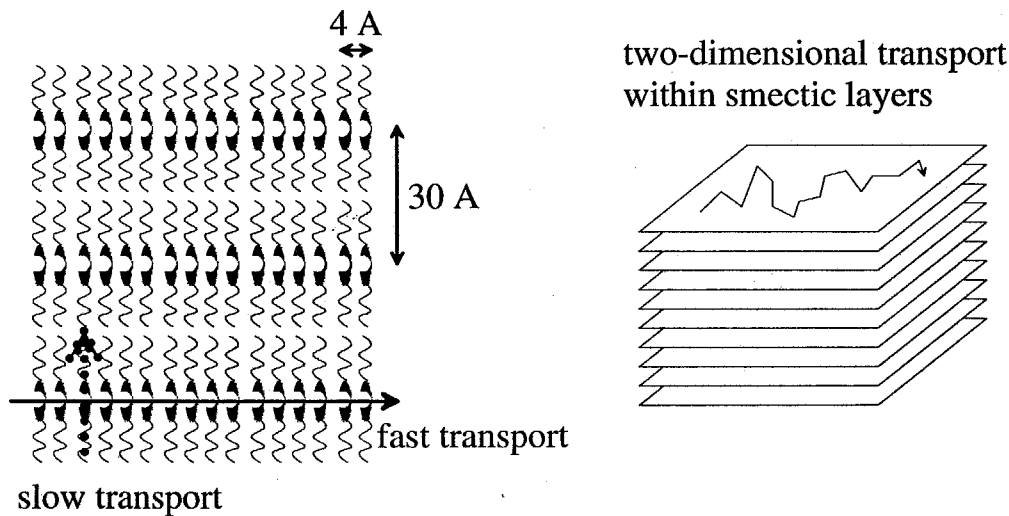


Fig. 5-2 Anisotropy and two-dimensionality in electronic conduction in smectic phases

1-2 スメクティック相での水平および垂直配向セルの作製

一般に、ネマティック相に比べ、粘性の大きなスメクティック相での分子配向の制御は必ずしも容易ではない。基板表面のラビングや配向膜（水平配向）、長鎖のアルキルアンモニウム塩の吸着、シランカップリング剤の塗布（垂直配向）はネマティック相の配向には極めて有効であるが、スメクティック相の配向には必ずしも有効ではなく、本系においても、ITO 電極を用いた場合には、上記のいかなる処理を電極表面に施しても、分子配向は電極基板に水平で、polydomain となる。ネマティック相

を經由してスメクティック相が出現する場合にはネマティック相で配向をそろえた後、スメクティック相に冷却すれば比較的均一な配向を実現できるが、本系では、そのような相転移系列を示す材料はなく、いずれの材料においても、等方相から直接スメクティック相が出現する。従って、スメクティック相で垂直配向を実現する方法を開発することから始めた。

一般に、垂直配向を実現するためには、基板表面を長鎖のアルキル鎖で修飾する方法が用いられる。具体的には、1. 長鎖のアルキルアンモニウム塩を吸着させる、2. クロム酸のカルボン酸錯体を塗布する、3. シランカップリング剤を塗布する、と言った方法が知られている。本研究では、イオン伝導を引き起こすイオン種の混入を最低限に押さえるため、基板に試剤を化学吸着させる方法が適切である。さらに、試料作成、取り扱いの容易さを考慮して、第3の、シランカップリング剤 (triethoxy-*n*-dodecylsilane) を電極基板に塗布する方法を用いた。

この場合、シランカップリング剤は基板表面のアルコール性水酸基と反応し、基板表面に化学吸着する。この化合物の場合、一分子あたり反応点が三つあるため、その吸着力は強固であり、試料中への遊離イオン種の混入を最低限に抑制できるものと考えられる。

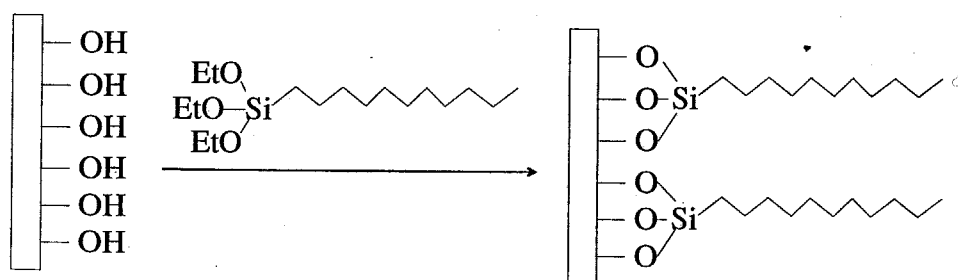


Fig. 5-3 Surface modification with silane coupling reagent (alkyltriethoxyxilane)

基板にシランカップリング剤を塗布し、120℃で2時間加熱した後、アセトン、エタノール、次いで、トリクレンで洗浄した。こうして得られた基板を用いて液晶セルを作成し、5 CB および、8-PNP-O12 を注入し、ネマティック相、SmA、SmB 相で垂直配向を実現できるかどうかを偏光顕微鏡により確認した。基板としては、ソーダガラス、ITO、石英、蒸着アルミニウム膜を用いた。

5 CB のネマティック相に対しては、いずれの基板を用いた場合でも垂直配向を実現することができた。しかし、8-PNP-O12 のスメクティック相に対しては、ガラス基板、蒸着アルミニウム膜を用いた場合には垂直配向を実現することができたが、ITO 電極、石英基板を用いた場合には垂直配向は実現せず、polydomain の平行配向が見られるのみであった。この理由は、用いた基板表面の活性な水酸基の密度の違いによるものと考えられる。水酸基密度の高いソーダガラスに対して、水酸基

密度の低い ITO 基板、石英基板においては、表面に導入される長鎖アルキル基の密度が低くなり、配向容易なネマティック相に対しては垂直配向を実現できるが、配向がより困難であるスメクティック相に対しては配向規制が不十分であったと考えられる。

	soda glass	Al film	ITO	quartz
N phase of 5CB	⊥	⊥	⊥	⊥
SmA phase of 8-PNP-O12	⊥	⊥	∥	∥
SmB phase of 8-PNP-O12	⊥	⊥	∥	∥

⊥ - 垂直配向 ∥ - 平行配向

Table 5-1 Surface modification of various substrates with silane coupling reagent and molecular alignment

そこで、基板表面の水酸基密度の向上をねらい、ITO 基板表面に、ゾルゲル法で SiO₂ の薄い層を導入することを考えた。

ゾルゲル法とは、ガラス薄膜の液相合成法の一つで、金属アルコキシドのアルコール溶液を弱酸性条件下、あるいは弱アルカリ性条件下で加水分解し、金属-酸素のネットワーク構造を構築する。シリカガラス薄膜を作成する場合には、テトラアルコキシシランのアルコール溶液を加水分解して重合させ、Si-O の三次元的なネットワーク構造を形成する。ゾルゲル法により作成された SiO₂ 膜は焼成後はかなり密な膜が得られるものの、焼成が不十分な場合には、3次元のネットワーク化が不十分であるため、表面の水酸基密度が高くなることが知られている。

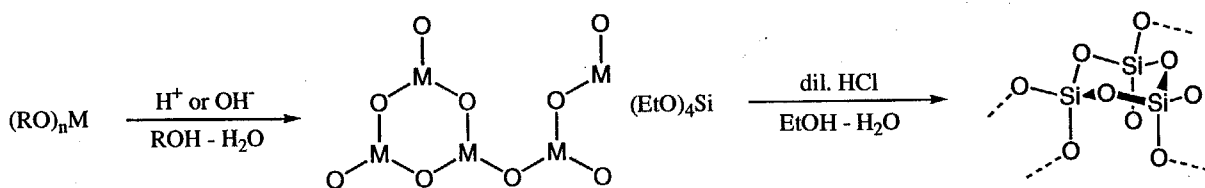


Fig. 5-4 Conceptual scheme of metal oxide film formation with sol-gel method

ゾルゲル法による製膜手順は以下のように行った。

tetraethoxysilane のエタノール溶液 (50 wt%) に希塩酸 (0.35 wt% in EtOH) を加えて 5 分間攪拌した後、ミリポアフィルター (0.2 μm) でろ過して得たゾルを、基板上にスピコート (2000 rpm) して製膜し、室温で 3 時間乾燥後、150°C で 5 時間加熱

した。膜厚は 400Å 程度であった。次いで、シランカップリング剤を塗布し、120℃で3時間加熱した後、有機洗浄(アセトン-エタノール-トリクレン)した。

こうして表面修飾したITO基板を用いて作製したセルでは、8-PNP-O12のSmA、SmB相でも垂直配向を実現することができた。配向状態は偏光顕微鏡により、textureを観察して判断した。Fig. 4-5に示すように、ゾルゲル法により、SiO₂を製膜した後、シランカップリング剤で処理した領域では、偏光板クロスニコル下で試料を偏光面に対していかなる角度に配置しても暗視野であり、分子軸が基板に垂直に立っているものと考えられた。

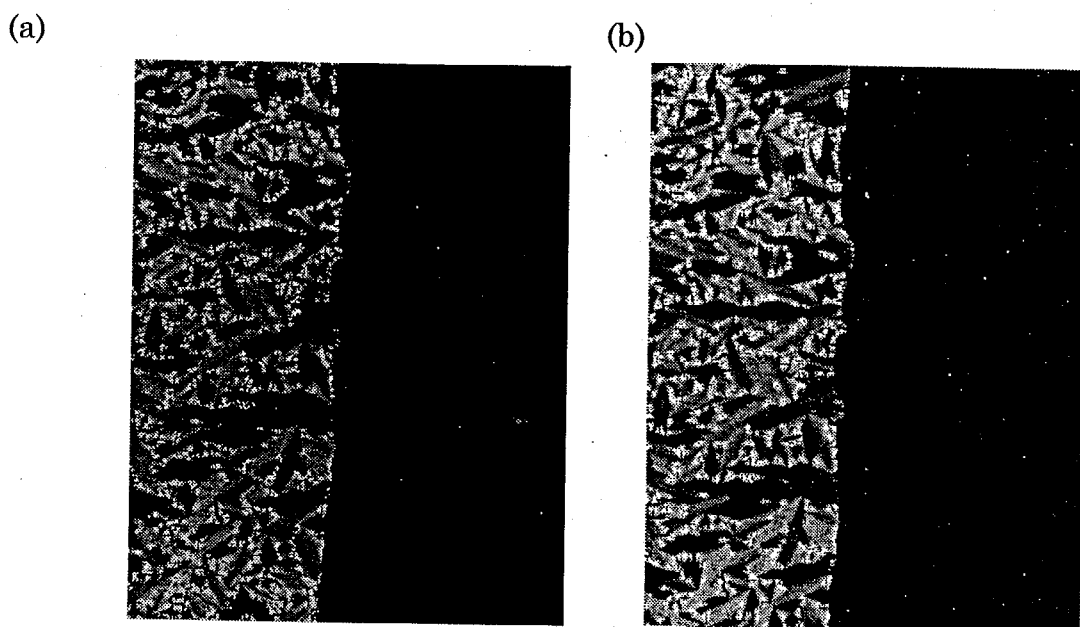


Fig.5-5 Micrographic textures observed in homogeneously and homeotropically aligned cell. The upper part is homogeneously aligned and the lower part is homeotropically aligned area. (a) in SmA phase (b) SmB phase

1-3 水平配向セルと垂直配向セルでの光伝導挙動

1. 光吸収の異方性

水平配向セルと垂直配向セルとで、紫外可視吸収スペクトルの形はほとんど同じであった。波長 350 nm 付近での吸光係数の比は、等方相で 1、SmA 相で 1.1、SmB 相で 1.2 であり、液晶相でもそれほど大きくはなかった。従って、波長 360 nm の紫外光を照射した場合に、いずれのセルにおいても、実効的に吸収される紫外光の量は等方相でもスメクティック相でもほぼ同程度と考えられる。

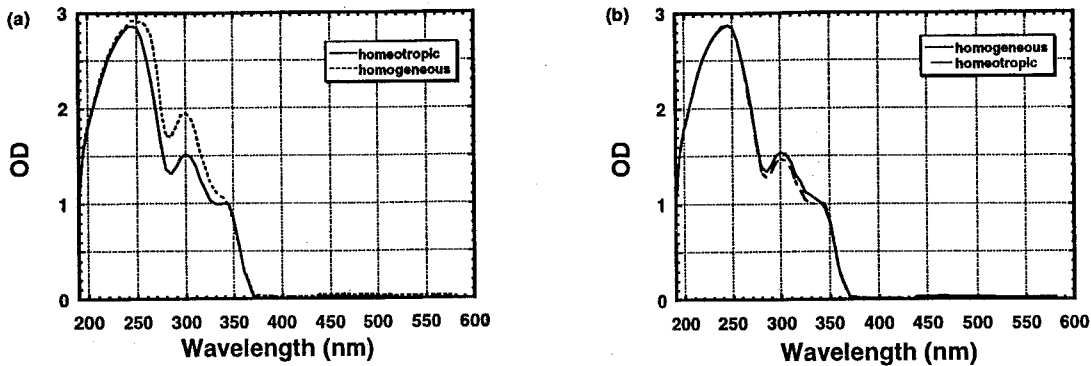


Fig. 5-6 Anisotropy in UV-VIS absorption spectra in (a) SmA phase (110 °C) (b) SmB phase (90 °C). Substrate was quartz plate whose surface was treated as mentioned above. The thickness was 2 μm .

2. 電流－電圧特性における異方性

Fig. 5-7 に示すように、水平配向セルでは電界は液晶分子の director と垂直な方向にかかるので、スメクティック層内の電荷輸送に基づく光電流が得られる。垂直配向セルにおいては、電界は液晶分子の director と平行な方向にかかることになり、その結果、層に垂直方向の電荷輸送を反映した光電流が観測されるはずである。

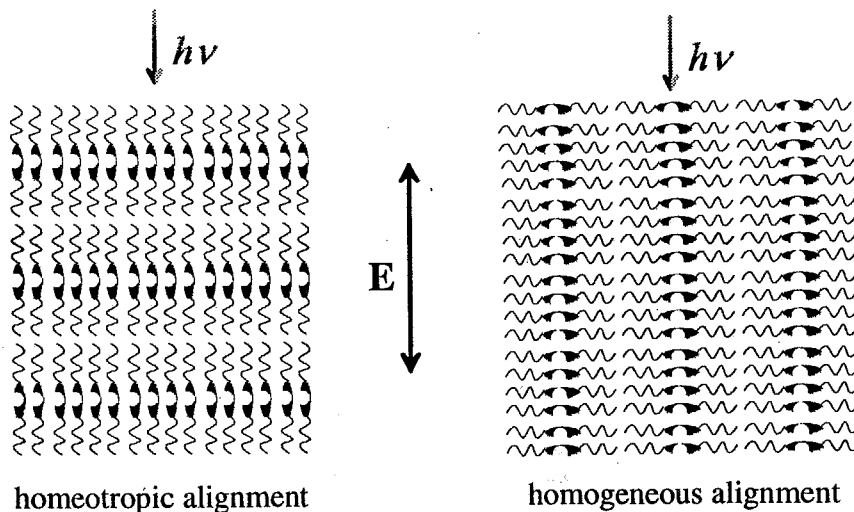


Fig. 5-7 Molecular alignment and the direction of electric field and light illumination

ITO 基板に SiO_2 薄膜を作成した後、表面をラビングして作成した平行配向セルと、シランカップリング剤(*n*-dodecyltriethoxysilane)を塗布して作成した垂直配向セルの紫外光($\lambda = 320 - 380 \text{ nm}$, $I = 3 \text{ mW/cm}^2$)定常照射下の光電流を比較した。光源と

して Xe ランプを用い、光源と試料との間に UVD33S 色ガラスフィルターを配置して紫外光を取り出した。

暗電流に関しては、等方相、SmA、SmB 相のいずれの相においても、明確な異方性は見られなかった。暗導電率は等方相で 1.0×10^{-12} S/cm、SmA 相で 2.6×10^{-13} S/cm、SmB 相で 1.3×10^{-13} S/cm であった。しかし、光電流に関しては、SmA 相、SmB 相において、明確な異方性が観測された。Fig.5-7 に示すように、水平配向セルにおいては、百数十 nA の明確な光電流が見られ、応答も速いのに対し、垂直配向セルにおいては、数 nA のきわめて小さな光電流しか観測されず、応答速度も遅かった。

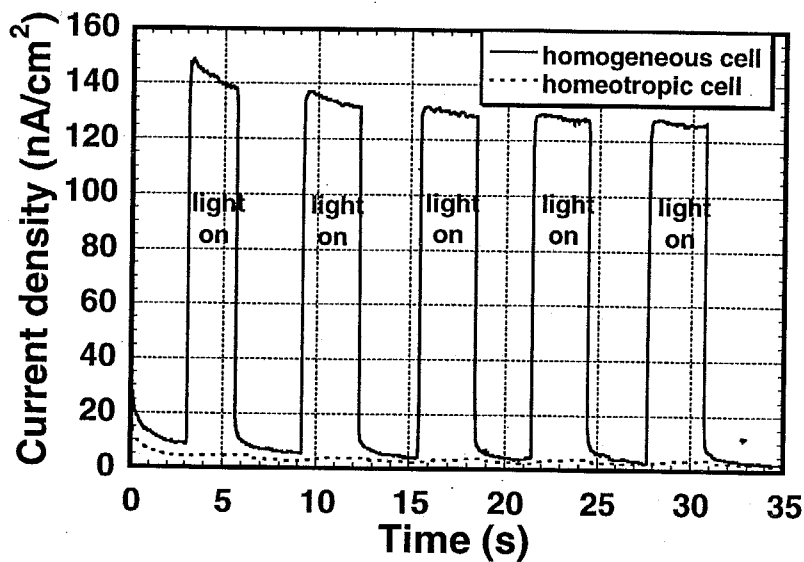


Fig. 5-8 Anisotropy in photocurrent response between homogeneous cell and homeotropic cell in SmB phase (90 °C) at 50V. UV light intensity was 3 mW/cm², wave length 320-380 nm, sample thickness 9 μm, electrode area 1 cm².

各層での電流電圧特性を Fig. 5-9 に示す。等方相では、水平配向セルにおいても、垂直配向セルにおいても光電流にほとんど差は見られなかった。これは、光電流に対して電極界面からの注入の影響が小さく、光電流の値は液晶層内での電荷生成と輸送によって決まっていることを示している。しかし、スメティック相では光電流に明確な異方性が現われ、光電流（水平配向セル）／光電流（垂直配向セル）は SmA 相で 5、SmB 相では 50 に達した。

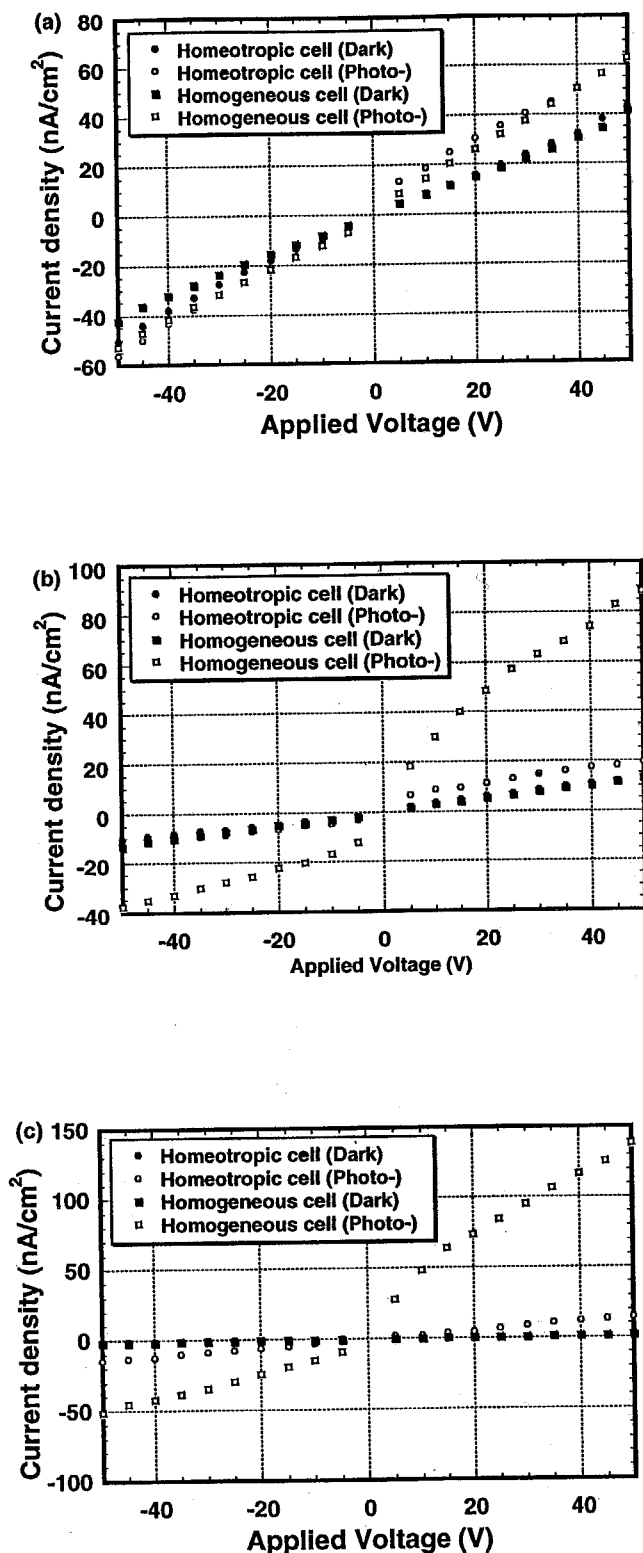


Fig. 5-9 I-V characteristics in homogeneous and homeotropic cells in (a) isotropic (130 °C), (b) SmA (110 °C), and SmB (90 °C) phases. UV light intensity was 3 mW/cm², wave length 320-380 nm, sample thickness 9 μm, electrode area 1 cm².

垂直配向セルと水平配向セルとの間に暗伝導性の差が見られない理由は以下のように考えられる。第4章において、8-PNP-O12のスメクティック相の暗伝導(水平配向セルを使用)が電極から液晶分子の HOMO 準位へのホールの注入律速になっている事を示したが、垂直配向セルの暗伝導性の温度特性も水平配向セルと同様の特性を示す事から、水平配向セルと同様に電極からのホールの注入律速になっているものと考えられる。従って、移動度の異方性は暗伝導性にあまり現れなくなるものと考えられる。

3. TOF 法による垂直配向セルでの過渡光電流測定

次にキャリア移動度を求めるために垂直配向セルで TOF 法による過渡光電流の測定を試みた。厚さ $10\ \mu\text{m}$ のセルに窒素パルスレーザー($\lambda = 337\ \text{nm}$)を照射した。吸光係数の値から、励起光の浸透深さは $1\ \mu\text{m}$ 以下と見積もられ、セル厚に比べて十分に小さいとみなせる。Fig. 5-10 に垂直配向セルの等方相、SmA 相、SmB 相での過渡光電流波形を示す。等方相では、水平配向セルの場合と同様に、電荷の輸送を反映した非分散型の過渡光電流波形が得られ、移動度は 130°C で $7 \times 10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ と見積もられ、その値は、水平配向セルでの結果と一致した。等方相では分子配向が存在しないので、両セルで移動度に違いは見られなかった。しかし、SmA、SmB 相では、垂直配向セルと水平配向セルの過渡光伝導挙動は非常に異なっていた。強い非分散型のシグナルが得られた平行配向セルと異なり、垂直配向セルでは、シグナル強度が極めて微弱であり、移動度を求めることができなかった。

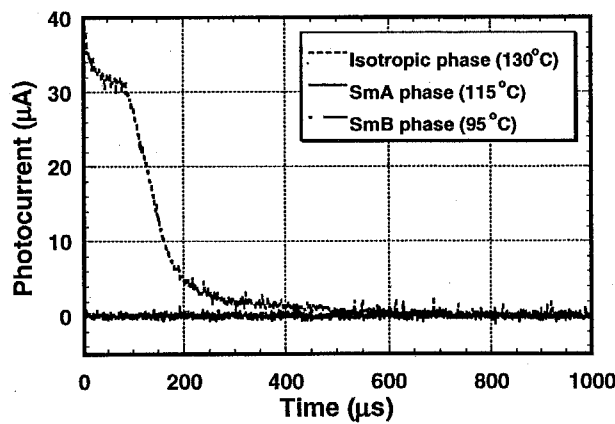


Fig. 5-10 Transient photocurrent curves in homogeneous and homeotropic cells. Laser power was $4\ \mu\text{J}/\text{pulse}$, wave length $337\ \text{nm}$, sample thickness $9\ \mu\text{m}$, electrode area $1\ \text{cm}^2$.

1-4 キ
一
光電流の
も反映し
光電流の
のは困難
し
移動度と
キ

と、表
ク層内
の移動
るスメ
程度と
ま
含まれ
りも更
光生成
ルの1
る。し

はかな
不明確
モード
によ
どう
界、
いる

1-4 キャリア移動度の異方性を見積もり

一般に光電流はキャリア生成効率とキャリア移動度に比例する。したがって、光電流の異方性はキャリア移動度の異方性のみならず、キャリア生成効率の異方性をも反映している。TOF 法によりキャリア移動度を求めることができなかつたため、光電流の異方性に関する結果のみからキャリア移動度の異方性を分離して議論するのは困難である。

しかし、有機電荷輸送材料中においてホッピング伝導を仮定すると、キャリア移動度と分子間距離に関する式(5-1)を用いて、定性的な見積もりは可能である。キャリア移動度を μ 、分子間距離を r 、分子軌道の減衰定数を γ とすると、

$$\mu \propto r^2 \exp(-2r/\gamma) \quad (5-1)$$

と、表される⁹⁾。ここに、有機電荷輸送材料での一般的な値 $\gamma = 2 \text{ \AA}$ 、スメクティック層内の分子間距離 4 \AA と、層間の分子間距離 30 \AA を用いて、スメクティック層内の移動度と、層間の移動度の比を見積もると、その値は 10^4 となり、SmB 相におけるスメクティック層内の移動度 $1.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ から、層間の移動度は $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度と見積もられる。

光電流の異方性には移動度の異方性のみならず、キャリア生成効率の異方性も含まれているため、観測される光電流の比は移動度から見積もられた異方性比 10^4 よりも更に大きくなるものと考えられる。また、TOF の過渡光電流波形の積分値から、光生成した電荷量を見積もると、垂直配向セルでは、キャリアの生成量も水平配向セルの $1/100$ 以下に低下しており、従って、光電流の異方性は 10^6 以上になるはずである。しかし、実際に観測された異方性は SmB 相で 50 に過ぎない。

スメクティック相では分子の配向は完全にそろっているわけではなく、実際にはかなり乱れがある。特に、SmA 相ではそれが顕著で、材料によっては層状構造が不明確な場合すら知られている。Fig. 5-11 は SmA 相での層状構造の乱れ(密度波)の模式図である。しかし、SmB 相はより結晶に近い相であり、この相に対しては計算によって見積もった異方性比と測定値のずれを分子配向の乱れだけで説明できるかどうかは疑問である。実際に、SmB 相でのスメクティック層内の電荷輸送特性(電界、温度に依存しない高い移動度)は分子配向の乱れが小さいということを示唆している。

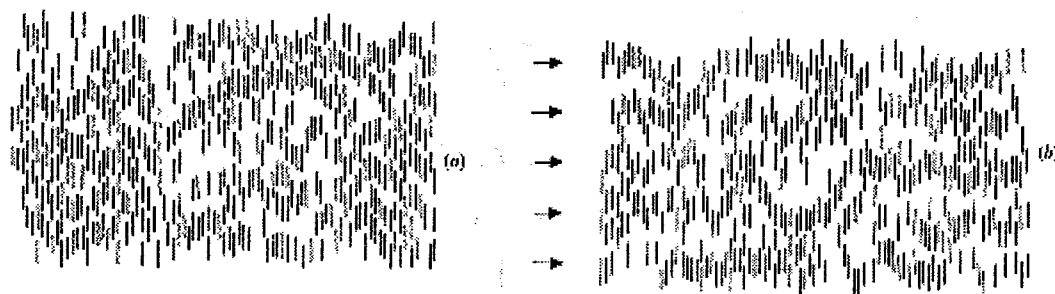


Fig. 5-11 Disorder in layer structure in SmA phase. A diagram depicting the molecular arrangement in (a) the nematic and (b) the smectic A phases. In the nematic phase, the molecules are randomly distributed so that any horizontal line intersects the same number of molecules. In the smectic A phase, the number of molecules intersected by a line varies sinusoidally with the position of the line, being 50 % more than the average half way between. This represents a densitive wave whose amplitude is 50 % of the mean density, which is far greater than what actually occurs near the A-N transition in a real system.

以上、議論したように、液晶性半導体 8-PNP-O12 の SmA 相、SmB 相において、移動度の異方性を直接測定によって明らかにすることはできなかったが、光伝導性の異方性を確認することができた。Onsager 型の光電荷生成機構¹⁰⁾を考える限り、スメクティック層に平行に電界が印加された場合の方が、垂直に印加された場合に比較して生成効率のほうが層間の生成効率よりも高いと予測され、TOF の過渡光電流波形の積分値からもそれが示唆される。したがって、得られた光電流の異方性はキャリア移動度の異方性をも反映しているものと考えられる。そして、このような電子伝導の異方性は本質的に、スメクティック相の二次元的な層状構造に由来しているものと考えられる。

また、これまで、液晶中での電気伝導の異方性に関しては、イオン伝導に関する研究例はいくつか知られていたが、電子伝導に関して明確な異方性を観測したのは本研究が初めてである。

2. キャリアトラップの影響と電荷輸送機構

本節では本系の各相での電荷輸送過程を更に詳細なる知見を得るため、電荷のトラップが電荷輸送に及ぼす影響について検討する。

有機物を電子材料として用いる場合の問題の一つは材料の純度である。無機物の場合と事情が異なるのは、一般に、有機物の合成および、試料の作製には不純物が混入しやすい wet process が用いられるということ、有機物が酸素や水分、光によって容易に分解するといったことである。特に後者の問題は深刻であり、これは、例えば有機材料を高純度に生成することができたとしても、使用中、あるいは、場合によっては放置するだけで、材料自身が分解し、電気伝導性などの物性に致命的な影響を与える不純物を生成してしまうということを意味する。従って、多くの場合、有機材料の観測される電子物性は材料自身の性質ではなく、不純物等によって支配された外因性の物性であることが多い。従って、有機材料の電子物性を議論する場合にはそれが材料自身の性質なのか、それとも不純物による影響を受けているのかを明確にする必要がある。また、実用的に材料を用いる立場からも、この問題は非常に重要である。

そこで、試料に意図的に不純物(chemical trap)を添加した場合にその電荷輸送特性がどのように変化するかを検討すれば、材料に含まれる不純物の性質、不純物の混入が電荷輸送に与える影響が明らかにでき、また、同時に本液晶性半導体材料の電荷輸送特性の特徴について明らかにできるものと期待される。ここで得られた知見は新しい液晶性半導体(通常、多くの不純物を含んでいる)を探索する際にも、材料評価の指針として非常に役立つものと思われる。

また、本系において、電荷輸送機構を考察する際に問題となるのは、キャリア移動度が温度や電界強度に対してほとんど依存しないという点で、そのため、アモルファス半導体で電荷輸送機構解析の強力な手段となる disorder model、small polaron model 等を用いることができない。幸いにして、本系は純度がかなり高いものと考えられ、外部から不純物を添加した際の電荷輸送特性の変化から、電荷輸送機構に関する考察を行うことが可能であると考えられる。

2-1 背景

前述したように、有機材料は通常多くの不純物、構造欠陥を含んでおり、観測される電子物性は多くの場合、材料自身の性質を反映しているのではなく、不純物や構造欠陥によって形成された散乱中心や局在準位の影響を強く受けている。

Fig. 5-12 に示すように、電子伝導において、不純物によって形成された局在準位が材料自身の伝導準位と伝導準位の間、あるいは、HOMO と LUMO の間にあれば、

それらはホール、あるいは電子のトラップとして働く(chemical trap)。有機物の電荷輸送材料系においては、ホストマトリックスに比べて、イオン化ポテンシャルがより小さい不純物はホールトラップを、電子親和力がより大きい不純物は電子トラップとなる。トラップの深さが十分に深ければ、いったん捕捉されたキャリアは有限な観測時間の間には脱トラップせず、電流に寄与しなくなる(deep trap)。深さが浅い場合には(shallow trap)、キャリアが捕捉されてから脱トラップするまでの時間はトラップの深さに依存する。通常、ホスト分子間のホッピング時間と比べて脱トラップに要する時間は圧倒的に長くなる。従って、電荷輸送は脱トラップ過程によって律速されることになる(trap-controlled transport)¹¹⁾。

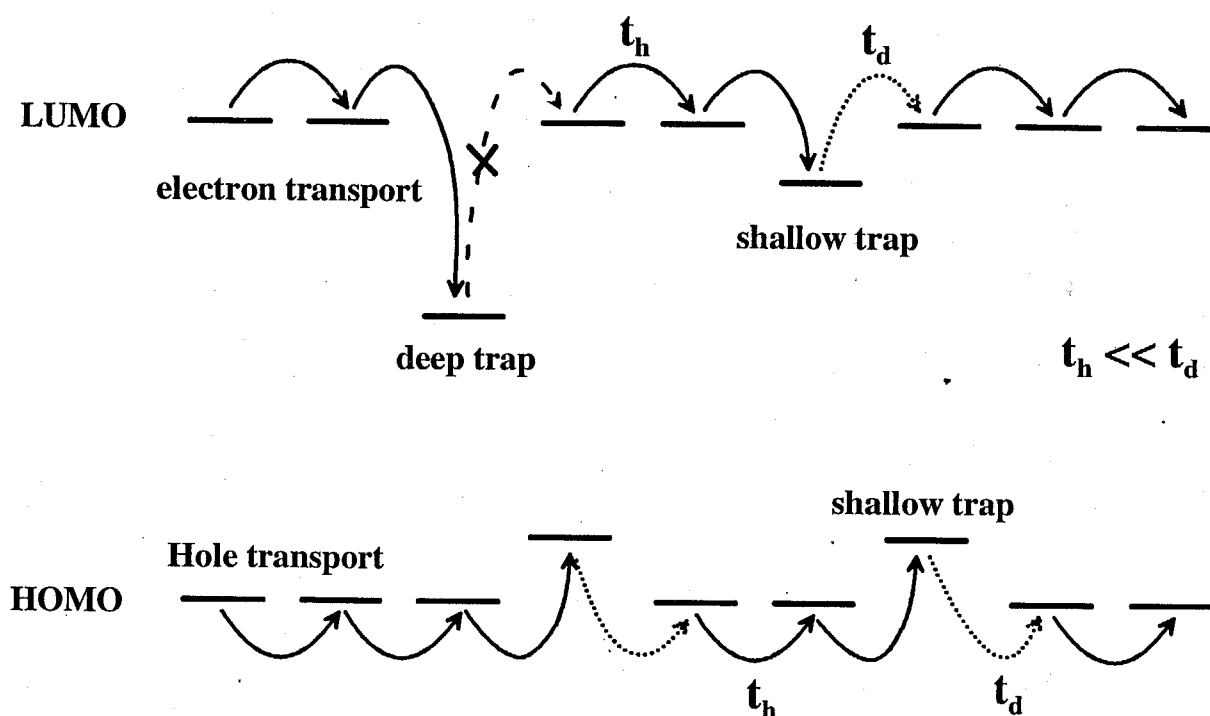


Fig. 5-12 Scheme of carrier trapping process in organic solids

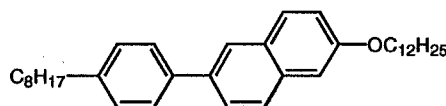
有機材料において、電荷輸送に対する chemical trap の影響に関しては色々と研究がなされてきた。アモルファス分子分散ポリマーにおいても、芳香族化合物の単結晶においても、ppm オーダーの不純物の添加により、電荷輸送特性は劇的に変化し、移動度の低下、トラップの深さに対応した移動度の温度依存性が現れることが既に見出されている^{12, 13)}。電子伝導に基づくホッピング伝導を仮定する限り液晶系でも同様の結果が得られるものと予測される。しかし、ここで議論する液晶相はスメクティック相であり、前節で述べたように極めて二次元性が強い。しかも、流動性を有するため、電子伝導のみならず、イオン伝導が進行する可能性があり、通常の有機固体材

料に比べて極めてユニークな特性を示すものと期待される。

2-2 試料の作成と測定

キャリアトラップとして、dihexylterthiophene(DHTT)¹⁴⁾を用いた。この化合物はホスト液晶材料 8-PNP-O12 よりも小さなイオン化ポテンシャルと大きな電子親和力を持ち、ホールと電子を共に捕捉するものと考えられる。また、この化合物自身は 54 °C ~ 85 °C で SmB 相を示し、8-PNP-O12 の液晶性を損なうことなく広い濃度領域で混和させることが可能である。

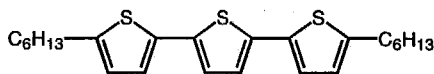
Host liquid crystal



2-(4'-octylphenyl)-6-dodecyloxynaphthalene (8-PNP-O12)

cryst. 79 °C SmB 100 °C SmA 120 °C Iso

Dopant liquid crystal



Dihexylterthiophene (DHTT)

cryst 54 °C SmB 84 °C Iso

Fig. 5-13 Molecular structure of DHTT

少量の DHTT を含む 8-PNP-O12 の均一な試料を得るため、試料は以下のようにして作製した。DHTT を蒸留したトルエンに溶かし、濃度の 0.1 wt% の標準溶液を調整した。この標準溶液を必要量 8-PNP-O12 に添加し、加熱攪拌して均一に溶かした後、減圧下 150 °C に加熱し、溶媒を蒸発させた。得られた均一な添加試料を等方相に加熱して、二枚の ITO 基板からなる液晶セルに注入し、減圧下 150 °C で 2 時間加熱し、酸素などの残留ガスを除去した。DHTT 濃度は 0.001 ~ 0.1 wt% の範囲で変化させた。

2-3 SmB 相での電気伝導の二次元性

前節で議論したように、キャリア生成効率の異方性と、キャリア移動度の異方性をうまく分離できなかったものの、8-PNP-O12 の SmA 相、SmB 相では光伝導性に明確な異方性が見られた。これは、スメクティック相においては、層内方向には、液晶分子の π 分子軌道が接近して packing しており、軌道の重なりが大きくなっているため、分子間の電荷のホッピングが起りやすくなっているのに対し、層に垂直な方

向では、長鎖のアルキル鎖のため、液晶分子の芳香環部位が 30 Å 以上にわたって分離され、その結果として、隣接するスメクティック層間の π 電子軌道の重なりが小さくなり分子間の電荷のホッピングが著しく抑制されるためと考えられる。このような異方性はスメクティック相の構造の二次元性に由来している。本節では、スメクティック相での電荷輸送の二次元性を更に詳細に検討する。

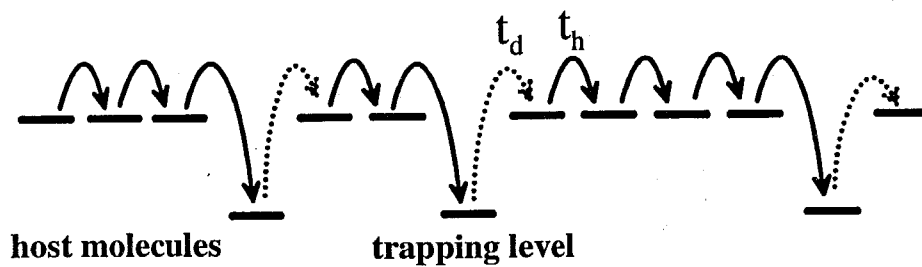
前節で議論したように、本系でのスメクティック相では電子伝導に基づくホッピング伝導が進行しているものと考えられる。もしも液晶中に浅いトラップが存在すれば、電荷輸送は trap-controlled hopping 機構で進行するものと考えられる。この際に、キャリアが伝導過程で遭遇するトラップの数は、系の次元性を n とすると、トラップ濃度の $1/n$ 乗に比例するはずである。従って、キャリア移動度のホールトラップ濃度依存性から、SmB 相での電荷輸送の次元性を明らかにする事ができるものと考えられる。

2-3-1 液晶相における trap-controlled hopping 機構

有機電荷輸送材料にキャリアトラップを添加した場合、電子伝導が進行するならば、キャリアは電界の作用を受け、ホスト分子間をホッピングしながら進行し、トラップとなる分子に出会うと、捕捉される。Fig. 5-14 に示すように、トラップの深さが浅い場合にはそこから脱トラップし、再びホスト分子間をホッピングする (trap-controlled hopping 過程)。この場合、ホスト分子間のホッピング時間(t_h)に比べて、トラップからホスト分子への脱トラップ時間(t_d)のほうが長くなり、その値はトラップの深さに依存する。従って、トラップの深さがある程度深くなれば、電荷輸送過程はキャリアのトラップからの脱トラップ過程によって律速されるようになる。そのような場合にはキャリア移動度は t_h 、 t_d 、トラップ濃度 0 の時の transit time t_0 、移動度 μ_0 、セル厚 d 、電圧 V 、トラップ濃度を用いて、

$$\mu = \frac{d^2}{Vt_t} = \frac{d^2}{Vn(t_h + t_d C^\gamma)} = \frac{d^2}{Vt_0(1 + \frac{t_d}{t_h} C^\gamma)} = \frac{\mu_0}{\left(1 + \frac{t_d}{t_h} C^\gamma\right)} \quad (5-2)$$

のように表される。ここで、 γ は系の次元を表すパラメーターである。3次元系であれば、 $n=3$ 、二次元系では 2、1次元系では 1となる。従って、キャリア移動度のトラップ濃度依存性を求めれば、系の次元性が明らかになる。



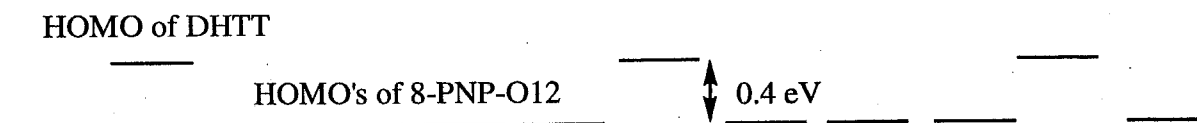
t_h : hopping time

t_d : detrapping time $t_h \ll t_d$

Fig. 5-14 Scheme of multiple trapping process in hopping transport

2-3-2 TOF 法によるキャリア移動度のトラップ濃度依存性の検討

次節で述べるが、Fig. 5-15 に示すように、DHTT の HOMO レベルは 8-PNP-O12 の HOMO レベルよりも約 0.4 eV 低い位置にあり、ホールに対して、浅いトラップとして働く。従って、8-PNP-O12 に種々の濃度の DHTT に添加して、TOF 法によりキャリア移動度を求め、キャリア移動度の DHTT 濃度依存性を検討した。



Energy diagram of DHTT-doped 8-PNP-O12 system

Fig. 5-15 Relative location of HOMO levels of these compounds

Fig. 5-16 に DHTT 濃度を変化させた時の正電荷に対する過渡光電流波形を示す。transit time を示す kink point が DHTT 濃度が増大するにしたがって、長時間側にシフトし、移動度が低下していることが分かる。いずれの濃度においても、移動度は電界強度に依存せず、純粋な 8-PNP-O12 と同じ挙動を示した。

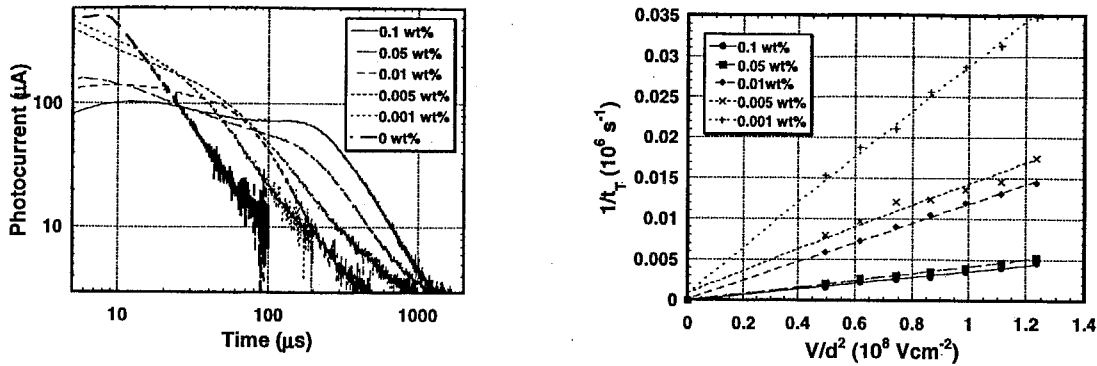


Fig. 5-16 Dependence of hole mobility on DHTT concentration. Laser power was $4 \mu\text{J/pulse}$, wave length 337 nm , sample thickness $9 \mu\text{m}$, electrode area 1 cm^2 . (a) Transient photocurrent curves at various dopant concentration. (b) $1/t_T - V/d^2$ plot at various dopant concentration.

次に、得られた移動度の DHTT 濃度依存性を式 (5-2) に従って、fitting した。 $\mu_0 = 1.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ として計算すると、Fig. 5-17 に示すような結果が得られた。

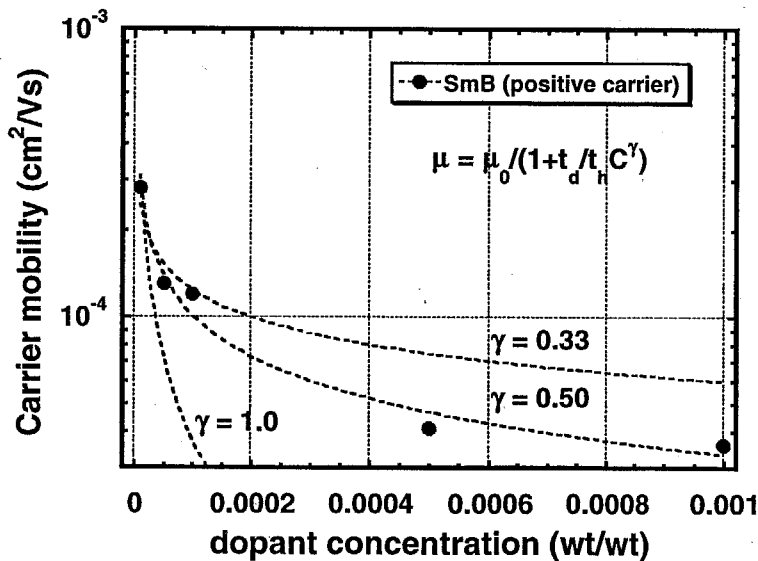


Fig. 5-17 Experimentally obtained hole mobility at various dopant concentration and curve fitting based on the eq. (4-2).

$\gamma = 0.5$ の時に測定値と計算値が最もよく一致しており、8-PNP-O12 の SmB 相での電荷輸送過程が、二次元のホッピング伝導であることを示している。

この結果は 8-PNP-O12 の SmB 相 (おそらく、SmA 相でも) では電気伝導が

スメクティック層内で進行することを如実に示しており、前節での光伝導性の異方性の結果とあわせて、本系の際立った特徴の一つであると考えられる。

芳香族化合物の単結晶においてもキャリア移動度の異方性は観測されている。たとえば、アントラセンの単結晶においては、ホールの移動度はa軸方向が $1.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、b軸方向が $2.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、c'軸方向が $0.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であることが報告されている¹⁵⁾。しかし、その異方性はそれほど大きくはなく、電気伝導の形態も、3次元に近い。他にもいくつかの芳香族化合物に関して測定が行われているが、キャリア移動度の異方性はせいぜい数倍に過ぎない。芳香環が結晶格子に配列しているのであるが、いずれの方向にも分子軌道の重なりが確保できるためと考えられる。それに対して、本系のスメクティック相においては、芳香環の両端にアルキル鎖が結合しているという分子構造のため、半導体的な芳香環からなる層が絶縁体的なアルキル鎖からなる層によって分離された相構造をとる。そのため、極めて明確な電子伝導の異方性と二次元性を示すものと考えられる。

このような明確な二次元伝導性を示す物質は、無機材料では、半導体超格子¹⁶⁾、等があげられる。しかし、有機物の分子性半導体では、LB膜¹⁷⁾など極めて限られた例しか知られていない。本系のような明確な二次元伝導性を示す分子性半導体は有機材料においては極めてユニークであり、基礎物性のみならず、応用面でも非常に興味深い。また、無機材料でこのような二次元的な物性を実現するためには高価、かつ、複雑な真空系を必要とするのに対し、本系では、分子の自己組織化を利用することにより、極めて容易にナノスケールの二次元構造を構築できることを示している。

2-4 各相での電荷輸送に対する不純物の効果

2-4-1 等方相：イオン伝導の場合

第3章でも述べたように、本系の等方相では電子伝導ではなくイオン伝導が優勢であると考えられる。従って、電荷輸送特性は電子伝導の場合と比べてかなり様相が異なるものと予測される。

1. 移動度の濃度依存性と伝導機構

等方相では Fig. 5-18 に示すように正電荷、負電荷両方に対して非分散型の過渡光電流波形が得られた。Fig. 5-19 に $1/t_T$ - V/d^2 plot を示す。いずれの濃度においても移動度は電界強度に依存しなかった。いずれの温度、濃度においても、正電荷と負電荷の移動度はほぼ同じ値であった。

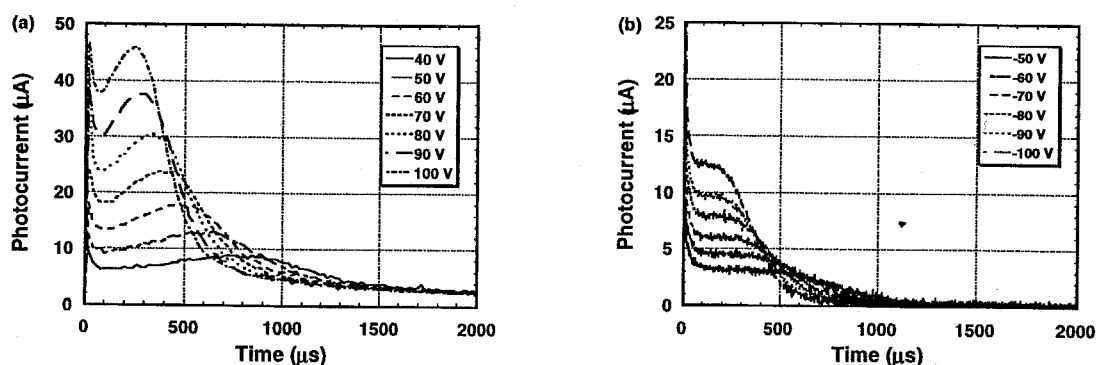


Fig. 5-18 Transient photocurrent curves in isotropic of DHTT/8-PNP-O12 (0.005 wt%) for (a) positive carrier and (b) negative carrier. Laser power was 4 $\mu\text{J}/\text{pulse}$, wave length 337 nm, sample thickness 9 μm , electrode area 1 cm^2 .

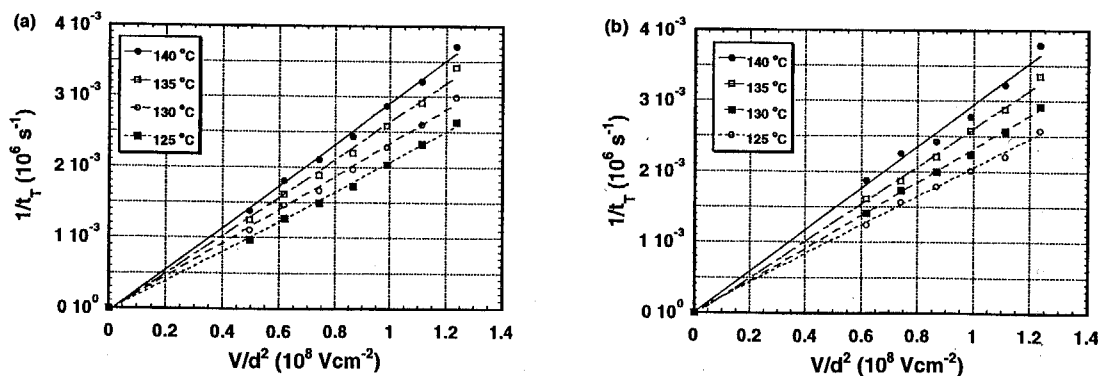


Fig. 5-19 Dependence of carrier mobility on electric field. (a) positive carrier (b) negative carrier.

Fig. 5-20 に、不純物濃度を変化させた際の過渡光電流を示す。いずれの濃度においても、ほぼ同じ形状の過渡光電流が得られ、kink 点は同じ位置に現れている。Fig. 5-21 に示すように、等方相においては、正負両電荷の移動度は DHTT の濃度に依存せず、ほぼ一定の値 $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示した (130°C)。

chemical trap を含む系での電子伝導においては、電荷輸送は局在準位からの脱トラップ過程によって律速される。従って、キャリア移動度はトラップ濃度に強く依存する。それに対して、イオン伝導においては、電気伝導はイオン性キャリアの泳動によって進行する。したがって、移動度はイオン性キャリアの大きさと、系の粘性で決定されることになり、イオン種が aggregate を形成したり系の粘性が変化したりしない限り、トラップ濃度には依存しないと考えられる。

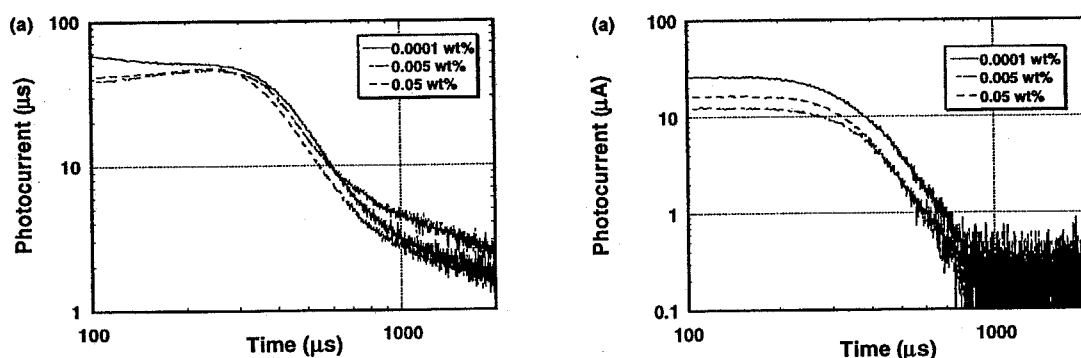


Fig. 5-20 Transient photocurrent curves at 100V in various concentration at 130°C . (a) for positive carrier (b) for negative carrier. Laser power was $4 \mu\text{J}/\text{pulse}$, wave length 337 nm , sample thickness $9 \mu\text{m}$, electrode area 1 cm^2 .

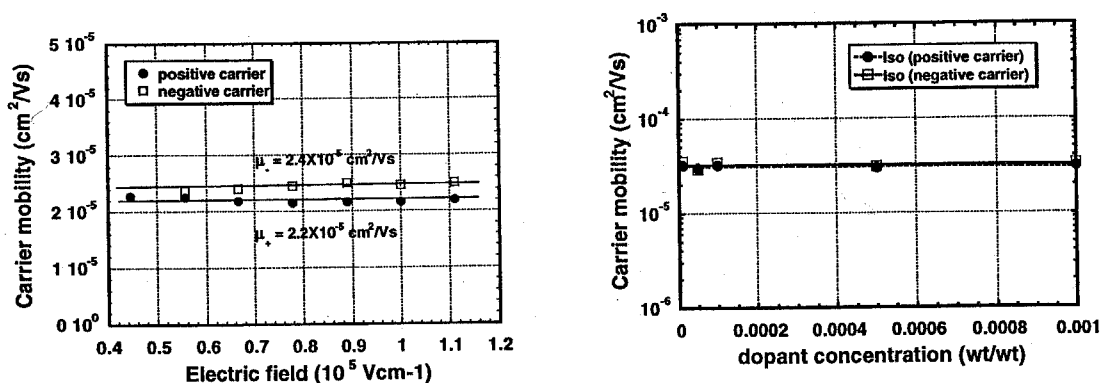


Fig. 5-21 (a) dependence of carrier mobility on electric field. (b) dependence of carrier mobility on DHTT concentration. Laser power was $4 \mu\text{J}/\text{pulse}$, wave length 337 nm , sample thickness $9 \mu\text{m}$, electrode area 1 cm^2 .

今回の実験においては、DHTT 濃度が極めて低く、系の粘性をほとんど変化させていないと考えてよいので、等方相でのキャリア移動度がトラップ濃度に依存しないという結果は、伝導機構がイオン伝導であるということを示している。正キャリアと負キャリアの移動度がほとんど同じという事実は、正電荷と負電荷をになう分子の大きさがほぼ同じであるということを示しており、恐らくは、光励起によってイオン化した8-PNP-O12から電荷を受け取って帯電したDHTT分子がキャリアの正体であろうと考えられる。

2. 等方相での移動度の温度依存性

Fig. 5-22 に示すように、DHTT を含まない純粋な 8-PNP-O12 の等方相では正負両電荷の移動度は温度に対して、Arrhenius 型の依存性を示し、その活性化エネルギーは 0.3 eV であった。DHTT を添加した系でも正負両電荷に対して同様の依存性を示し、活性化エネルギーは 0.3 eV であった。この値は DHTT 濃度に依存しなかった。

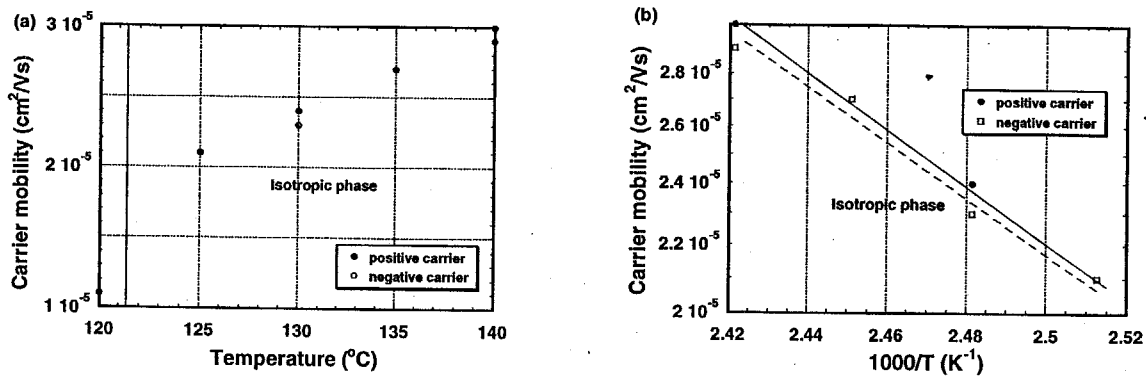


Fig. 5-22 Temperature-dependence of carrier mobility in isotropic phase of DHTT/8-PNP-O12 system. (a) positive carrier (b) negative carrier

イオン伝導においては、イオン種は周囲の分子を押しよけながら進む。従って、イオンが移動できるような空隙の形成が律速段階となる。この空隙形成速度が系の粘性によって決定されるため、移動度の温度依存性は粘性の温度依存性を反映することになる。ここで得られた活性化エネルギー0.3 eV は一般の有機低分子液体の粘性の活性化エネルギーやイオン種の移動度の活性化エネルギーに近い値になっている。この結果からも、イオン伝導が支持される。

以上の結果から電子伝導に基づく trap-controlled hopping 機構によって電気伝導が進行する SmB 相とは異なり、等方相では電子伝導よりもイオン伝導が支配的で

ある事がわかる。以下の節でも考察するが、電子伝導を有利にする要因は分子間の π 軌道の重なりである。これは、分子間距離が大きくなると減少し、また、分子の配向秩序がなくなると小さくなる。それに対して、イオン伝導の進行しやすさを支配するのは系の粘性である。一般に、等方相での平均的な分子間距離はスメクティック相の層内の互いに隣接する分子間の距離に比べて増大する。また、液晶相で存在した配向秩序も消滅する。いっぽう、粘性は、等方相では液晶相よりも小さくなる。従って、このような等方相の性質は、スメクティック相に比べて、電子伝導にはより不利に、イオン伝導にはより有利に働く。そのため、イオン伝導が支配的になるものと考えられる。

2-4-2 SmB相：電子伝導の場合

1. 移動度のトラップ濃度依存性

SmB相では、正負両電荷の輸送が見られた等方相とは異なり、正電荷に対してのみ、5-1節で示したような電荷輸送を反映した過渡光電流が得られた。しかし、負電荷に対しては、電流値の減衰が見られるのみであり、電荷の輸送を反映した過渡光電流は得られなかった。

5-2-1節で議論したように、正電荷に対しては、いずれのDHTT濃度においても電荷輸送を反映した過渡光電流が得られた。過渡光電流波形はDHTT濃度が低い時(<0.001 wt%)と高い時(~0.1 wt%)には非分散型であったが、その中間領域では分散性が強くなった。典型的な正電荷に対する過渡光電流をFig. 5-23に示す。

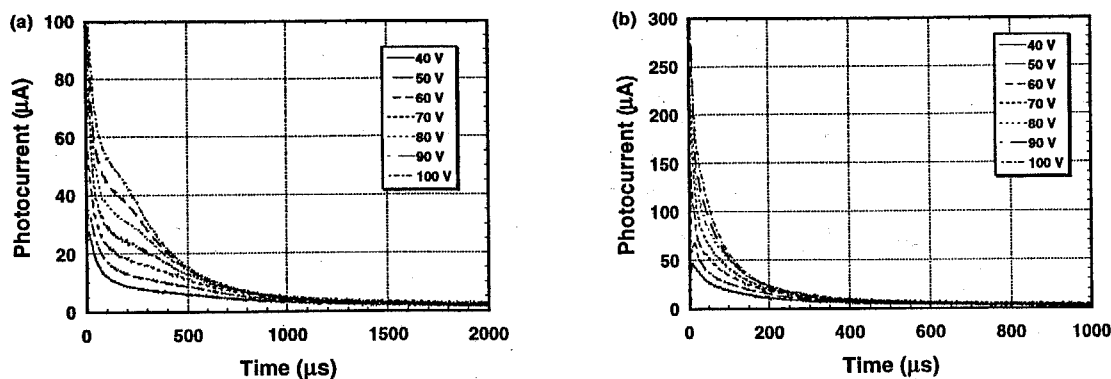


Fig. 5-23 Transient photocurrent for positive carrier in SmB phase. (a) 0.05 wt% (b) 0.005 wt%. Laser power was 4 μ J/pulse, wave length 337 nm, sample thickness 9 μ m, electrode area 1 cm².

得られた移動度は電界強度に依存しなかった。移動度が電界に強く依存するアモルファス材料とは異なり、chemical trap を添加した場合でも、SmB 相では分子配向の乱れが抑制され、アモルファス材料の電荷輸送において議論される disorder モデルを採用すれば、キャリアのホッピング準位におけるホッピング距離と状態密度の disorder が小さく、移動度の電界に対する依存性が現れないものと考えられる。

SmB 相でのホール移動度は 5-2 節で議論したように、DHTT 濃度に強く依存し、その依存性は電子伝導に基づく二次元の trap-controlled hopping 機構で説明できた。結論として、SmB 相では、イオン伝導が優勢な等方相とは異なり、有機固体と同様の電子伝導が進行するということが明らかとなった。

正電荷とは異なり、負電荷に対しては電流値の減衰が得られるのみで、電荷輸送を反映した過渡光電流を得ることができなかった。これは、chemical trap として加えた DHTT がホールに対しては shallow trap として働いているのに対し、電子に対しては deep trap として働いているためと考えられる。負電荷に対する典型的な過渡光電流を Fig. 5-24 に示す。

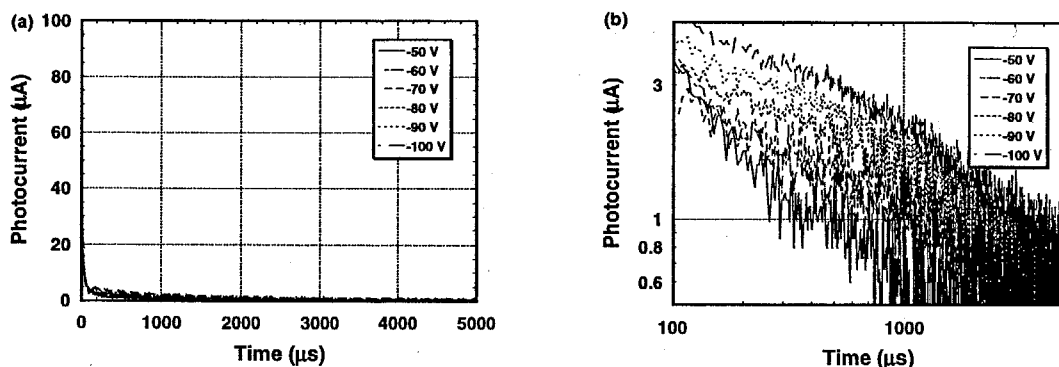


Fig. 5-24 Transient photocurrent curves for negative carrier at 90 °C. DHTT concentration was 0.005 wt%. (a) linear plot. (b) double logarithmic plot. Laser power was 4 $\mu\text{J}/\text{pulse}$, wave length 337 nm, sample thickness 9 μm , electrode area 1 cm^2 .

2. 移動度の温度依存性

DHTT を含まない純粋な 8-PNP-O12 の SmB 相においてはキャリア移動度は温度に対して依存しない。しかし、DHTT を添加した系では、温度に対して Arrhenius 型の依存性を示し、その活性化エネルギーは DHTT 濃度が 0.0001 ~ 0.1 wt% の範囲で 0.4 eV であった。種々の DHTT 濃度の試料のキャリア移動度の温度依存性を Fig. 5-25 に示す。

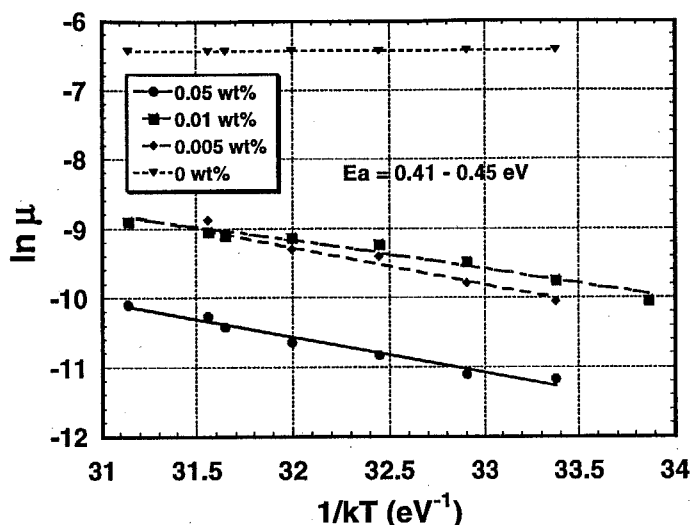


Fig.5-25 Temperature-dependence of hole mobility in SmB phase of DHTT/8-PNP-O12 system.

通常、電子伝導に基づく trap-controlled hopping 機構においては、局在準位からホスト分子への脱トラップ過程が律速となるため、移動度の活性化エネルギーはトラップの深さに対応し、これらは前述のようにホストマトリックスのホッピング準位と不純物の HOMO、LUMO 準位によって決定される。そこで、本系でのトラップの深さをイオン化ポテンシャルの値と吸収スペクトルから見積もる。

一般に、有機物のイオン化ポテンシャルは真空準位を 0 とした場合の HOMO の位置に相当し、電子親和力は LUMO の位置に対応する。イオン化ポテンシャルの測定に関しては、紫外光電子分光法やサイクリックボルタンメトリー等の方法が知られている。しかし、電子親和力に関しては、決定的な方法がないので、電気化学的な手法で求めるか、HOMO の位置を求めてから、吸収スペクトルから得られた HOMO-LUMO ギャップの値を用いて見積もることがよく行われる。しかし、いずれの方法においても、測定される値は材料の凝集状態に強く依存するため、実際の液晶系に対しては目安を与えるに過ぎない。従って、以下の考察はあくまでも見積もりに過ぎない。

光電子分光法により求めた 8-PNP-O12 と DHTT の室温における微結晶状態のイオン化ポテンシャルはそれぞれ、5.6 eV、5.1 eV であり、これが両化合物の HOMO に対応する。また、8-PNP-O12 と DHTT の紫外可視吸収スペクトルの吸収極大はそれぞれ、3.8 eV と 3.0 eV にある。従って、両者の LUMO の位置は 1.8 eV と 2.1 eV になる。これを図示すると Fig. 5-26 のようになる。

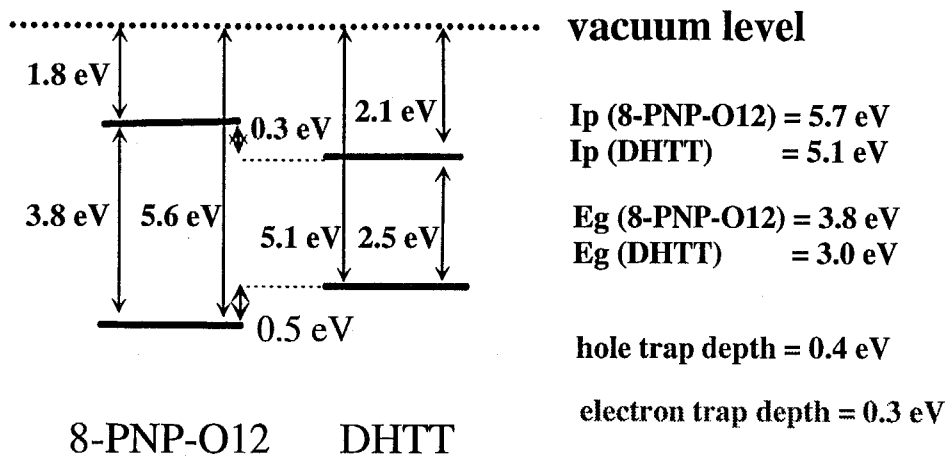


Fig. 5-26 Energy diagram of DHTT/8-PNP-O12 system

以上の見積もりから、ホールトラップの深さは 0.5 eV、電子トラップの深さは 0.3 eV となる。前者に関しては、実験値 0.4 eV に近い値になっている。また、電子トラップの深さはホールトラップよりも浅くなっており、電子の輸送が観測されないという実験結果に矛盾する。DHTT の LUMO よりも低エネルギー側に光学吸収では観測されないエネルギーレベル(禁制遷移)が存在しているものと考えられる。

2-4-3 SmA 相：イオン伝導と電子伝導の共存

以上、DHTT を添加した 8-PNP-O12 の等方相、SmB 相での電荷輸送機構に関して考察してきた。その結果、等方相ではイオン伝導が、SmB 相では電子伝導が優勢であるということが明らかとなった。この結果から判断すると、等方相では分子間の電子相関と粘性が小さく、イオン伝導が起こりやすく、逆に SmB 相では電子相関と粘性が大きくなるので電子伝導が有利になるものと考えられる。粘性と分子間の電子相関から考えると SmA 相は等方相よりは電子伝導が有利であるが、SmB 相に比べると、イオン伝導が起こりやすくなるものと考えられる。

純粋な 8-PNP-O12 での SmA 相では、第 3 章で述べたように、粘性の見積もりから電子伝導が進行しているものと考えられる。本節では DHTT を添加した 8-PNP-O12 の SmA 相の伝導機構について考察する。

1. DHTT 濃度が高い時 (>0.0001 wt%) の過渡光電流波形

DHTT 濃度が 0.0001wt% 以上の領域では、SmB 相での結果と異なり、Fig. 5-27 に示すように、正負両電荷の輸送に基づく過渡光電流が得られ、正負両電荷の移動度はほぼ同じであった。Fig. 5-28 に示すように、両電荷の移動度は電界強度に依存せず、温度に対しては、Arrhenius 型の依存性を示した。正負両キャリアの輸送が観測されること、それらが電界強度に依存しないこと、温度に対してアレニウス型の依存性を示すことは等方相での結果と同じであった。

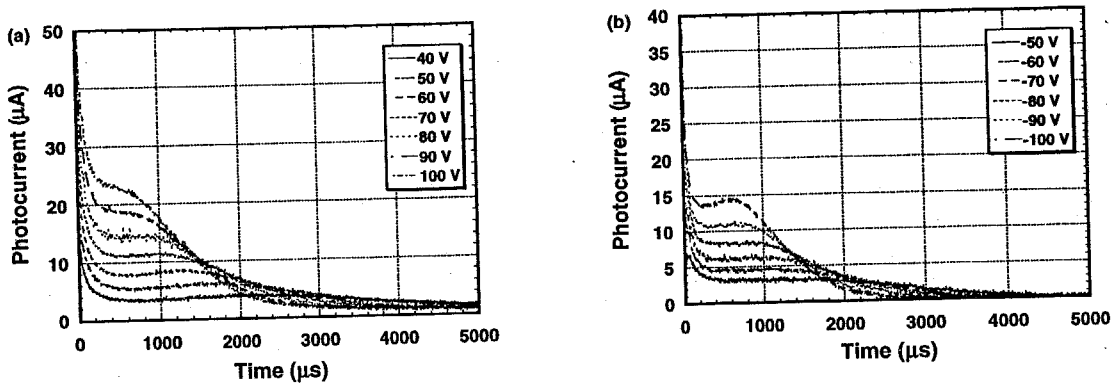


Fig. 5-27 Transient photocurrents for (a) positive carrier and (b) negative carrier in SmA phase (110 °C) of DHTT/8-PNP-O12 (0.05 wt%). Laser power was 4 μJ/pulse, wavelength 337 nm, sample thickness 9 μm, electrode area 1 cm².

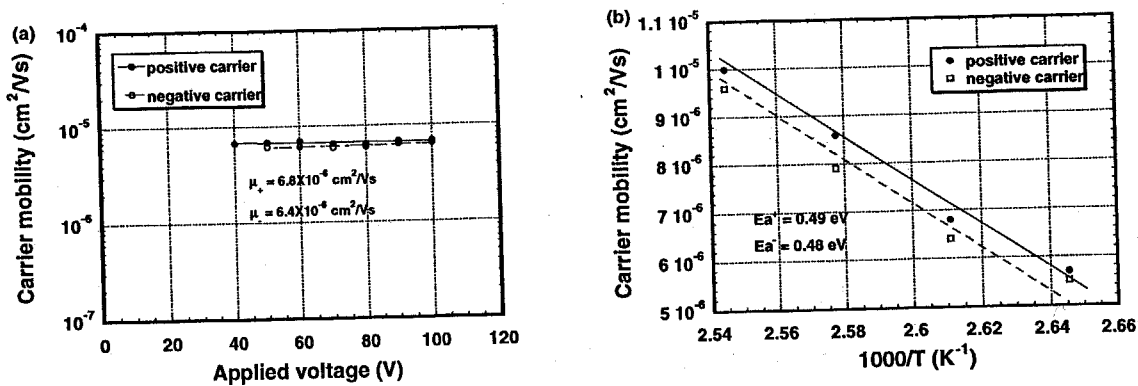


Fig. 5-28 (a) Dependence of carrier mobility on electric field (b) Dependence of carrier mobility on temperature.

Fig. 5-29 に示すように、正負両キャリアの移動度は DHTT 濃度に依存しなかった。この結果は、DHTT を添加した 8-PNP-O12 の SmA 相ではイオン伝導が進行していることを示している。Fig. 5-28 に移動度の温度依存性を示す。移動度の温度

に対する依存性から、正負両キャリアの活性化エネルギーはほぼ同じ値で、0.5 eVであった。この値は等方相での値 0.3 eV よりも大きく、SmA 相でのスメクティック層内の拡散に対応する粘性が等方相での粘性よりも大きいことに対応しているものと考えられる。

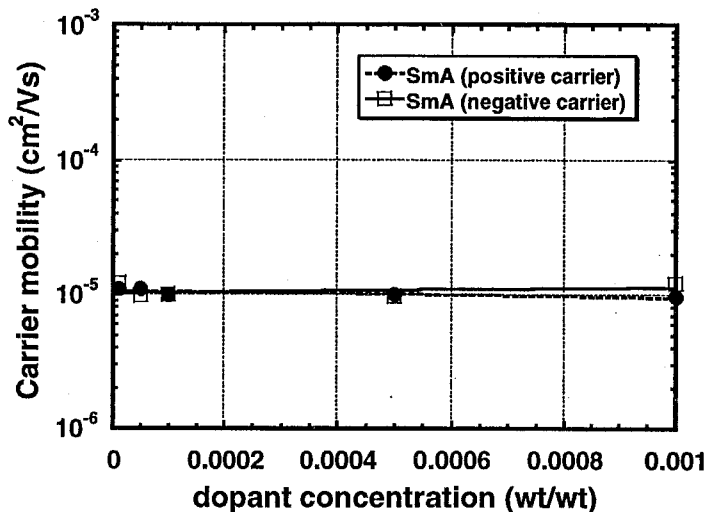


Fig. 5-29 Dependence of carrier mobility on DHTT concentration in SmA phase.

このように、DHTT を添加した 8-PNP-O12 の SmA 相においてはイオン伝導が進行することが明らかとなった。純粋な 8-PNP-O12 の SmA 相においては、粘性の見積もり、移動度の温度依存性等から、電子伝導が進行しているはずである。不純物の添加により、電気伝導機構が電子伝導からイオン伝導に変化するのは非常に興味深い。

2. DHTT 濃度が低い時(< 0.0005 wt%)の過渡光電流

前節で述べたように、DHTT 濃度が高い場合にはキャリアトラップ濃度に依存しない正負両キャリアの移動度が得られ、電子伝導ではなく、イオン伝導が進行していることが示唆された。しかし、純粋な 8-PNP-O12 の SmA 相では第 4 章で述べたように、電子伝導が支配的である。電子伝導がどのようにしてイオン伝導に移行するかに興味を持たれる。そこで、DHTT 濃度が更に低い領域での測定を試みた。

Fig. 5-30、31 に正電荷の、Fig. 5-32 に負電荷の過渡光電流波形を示す。Fig. 5-31 は Fig. 5-30 に示した正電荷の過渡光電流の最初の部分を拡大したものである。この濃度領域では、負キャリアに対しては、移動度が $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に対応する transit しか見えないのに対して、正キャリアにおいては、 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度に対応する速い transit と $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度に対応する遅い transit が現れた。

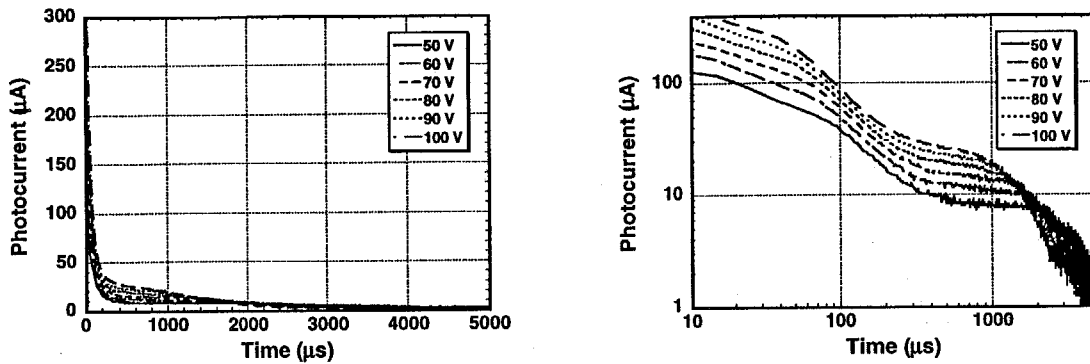


Fig. 5-30 Whole the transient photocurrent curves for positive carrier in SmA phase (110 °C) of DHTT/8-PNP-O12 (0.0001 wt%). (a) linear plot (b) double logarithmic plot. Laser power was 4 $\mu\text{J}/\text{pulse}$, wave length 337 nm, sample thickness 9 μm , electrode area 1 cm^2 .

いずれの transit も電界強度に対応して変化しており、電荷輸送を反映しているものと考えられる。

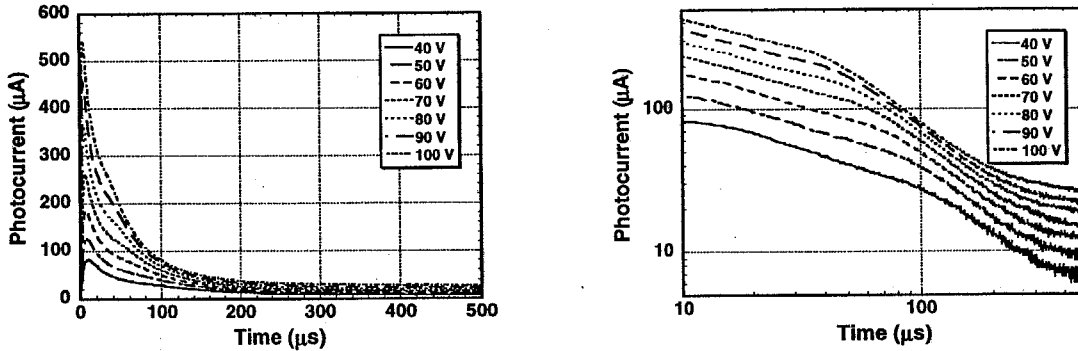


Fig. 5-31 The early part in transient photocurrent curves for positive carrier in SmA phase (110 °C) of DHTT/8-PNP-O12 (0.0001 wt%). (a) linear plot (b) double logarithmic plot. Laser power was 4 $\mu\text{J}/\text{pulse}$, wave length 337 nm, sample thickness 9 μm , electrode area 1 cm^2 .

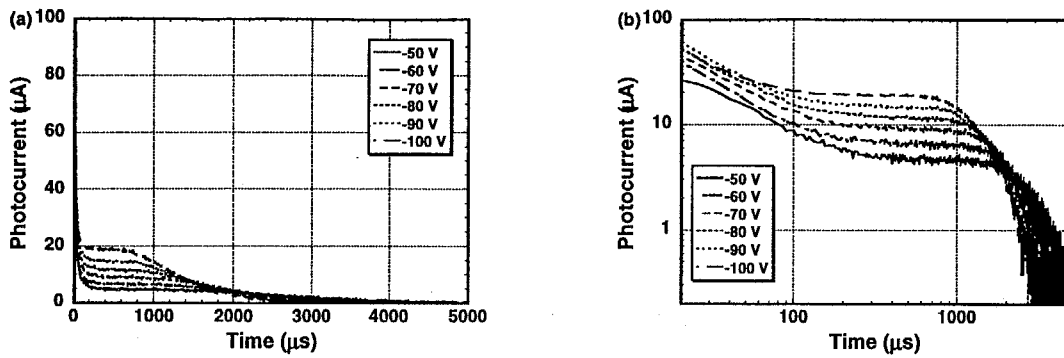


Fig. 5-32 Transient photocurrent curves for negative carrier in SmA phase (110 °C) of DHTT/8-PNP-O12 (0.0001 wt%). (a) linear plot (b) double logarithmic plot. Laser power was 4 μJ/pulse, wave length 337 nm, sample thickness 9 μm, electrode area 1 cm².

Fig. 5-33 にキャリア移動度電界強度依存性を、Fig. 5-34 に移動度の不純物濃度依存性を示した。負キャリアの移動度と正キャリアの遅い方の移動度はほぼ同じで、130°C で 2×10^{-5} cm²/Vs であり、DHTT 濃度が高い領域での値とほぼ同じで、DHTT の濃度には依存していなかった。それに対して、正キャリアの速い方の移動度は 2×10^{-4} cm²/Vs で、純粋な 8-PNP-O12 の SmA 相での結果に近い値を示し、DHTT の濃度が増大するに従い、急速に低下し、DHTT 濃度が 0.001 wt% 以上では速いキャリア輸送を示す波形は消失した。得られた移動度はいずれも電界強度に依存しなかった。

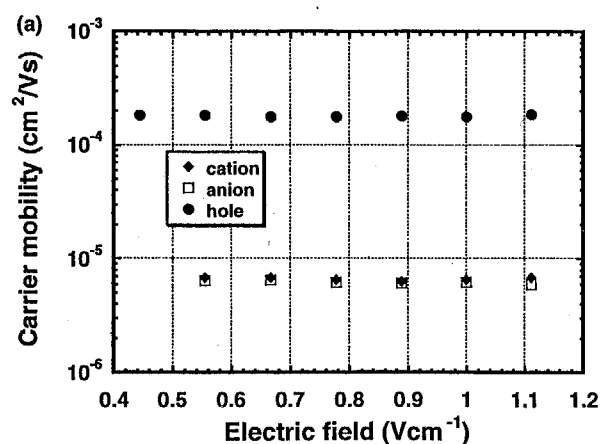


Fig. 5-33 Dependence of carrier mobilities on electric field in SmA phase (110 °C) of DHTT/8-PNP-O12 (0.0001 wt%).

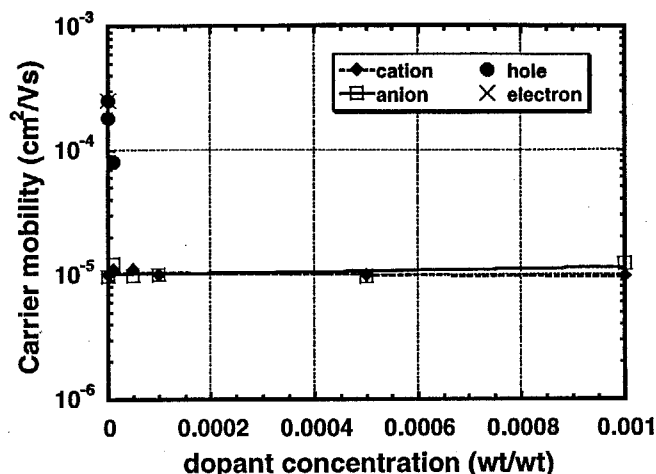


Fig. 5-34 Scheme of competition between ionic conduction and electronic conduction in SmA phase of DHTT/8-PNP-O12

2-4-4 キャリア移動度の温度依存性

Fig. 5-35 に示すように、移動度の温度依存性は正電荷の速い移動度と、正電荷の遅い方、および負電荷の移動度とで異なった挙動を示した。正電荷の遅い移動度と負電荷の移動度は温度に対して、アレニウス型の依存性を示し、その活性化エネルギーは 0.5 eV で、5-2-5-1 節で述べた、DHTT 濃度が高い領域での値に一致した。それに対して、正電荷の速い移動度は温度にほとんど依存しなかった。

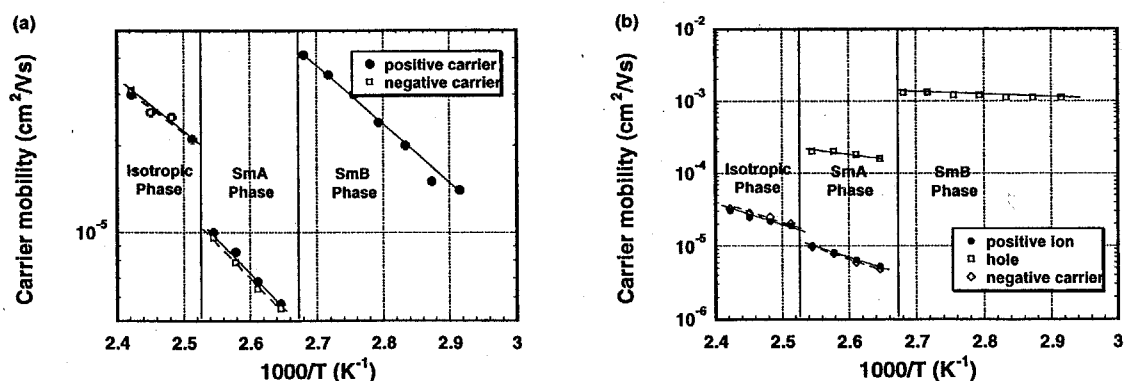


Fig. 5-35 Temperature-dependence of carrier mobilities in SmA phase of DHTT/8-PNP-O12. (a) Concentration of DHTT was 0.01 wt% (b) 0.0001 wt%

正電荷の遅い方、および、負電荷の移動度はそれらが温度に対して、アレニウス型の依存性を示し、活性化エネルギーが 0.5 eV で DHTT 濃度が高い領域での正負

両電荷の輸送特性と同じ挙動を示し、移動度の値も同じであることから、DHTT 濃度が高い領域と同様に、SmA 相でのイオン化した DHTT 分子のイオン伝導を反映しているものと考えられる。

それに対して、正電荷の速い方の輸送過程は、移動度が温度に対してほとんど依存しないこと、値が $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ で、純粋な 8-PNP-O12 の SmA 相での移動度にほぼ一致することから、純粋な SmA 相で見られるような電子伝導に基づくものと考えられる。すなわち、DHTT 濃度が低い場合には、キャリアの一部は DHTT 分子に捕捉され、DHTT 分子からキャリアが脱トラップする前にイオン化した DHTT 分子自身が動くというイオン伝導が観測されるが、同時に残りのキャリアは DHTT 分子に捕捉されず、8-PNP-O12 分子間のみをホッピングして輸送され、その結果、イオン伝導だけではなく、純粋な 8-PNP-O12 に見られるのと同様の電子伝導も観測されるものと考えられる。

以上述べたように、SmA 相では、トラップの濃度によって、電気伝導機構が電子伝導からイオン伝導に変化し、ある濃度領域においては、二種類の電気伝導機構が共存するという興味深い現象がみられた。

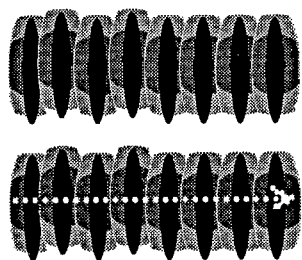
Fig. 5-36 に模式的に示すように、支配的な伝導の機構が電子伝導なのか、イオン伝導なのかを決定する要因は、電子的な相関、および、系の粘性であろうと考えられる。言い換えれば、分子間のホッピング時間の中に、イオン化した分子自身の泳動する距離が分子間の距離に対して無視できれば電子伝導となり、逆に、泳動距離が分子間距離よりも十分大きい場合にはイオン伝導となると考えられる。

SmB 相では粘性が高く、分子が配向し、相互に接近しているため、分子間の電子相関が大きくなる。その結果、イオン化された液晶分子が泳動する前に、電子が隣接する分子にホッピングするため、電子伝導が進行する。キャリアトラップが添加されても、トラップ深さが浅く、脱トラップ時間の中に、イオン化された分子が泳動する距離が十分に小さければ電子伝導が進行すると考えられる。

等方相では粘性が低く、分子配向性がなく、ランダムであるため、分子間の電子相関が小さくなり、その結果、電子が分子間でホッピングする間に、イオン化された液晶分子自身が泳動する。従って、イオン伝導が優勢となる。キャリアトラップが添加されても状況は同じで、トラップにキャリアが捕捉されると、脱トラップする前に、イオン化されたトラップ分子自身が泳動する。

SmA 相では、純粋な系とキャリアトラップを含む系とで挙動が異なる。純粋な系ではキャリアの分子間ホッピングのポテンシャル障壁は極めて小さいので、キャリアのホッピング時間内にイオン化された液晶分子が泳動する距離は無視できる。従って、電子伝導が優勢なプロセスであると考えられる。それに対して、キャリアトラップを含む系では、キャリアが脱トラップに要する時間はトラップの深さに依存す

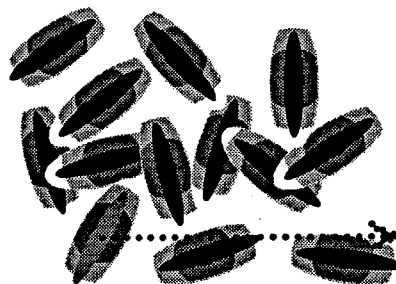
る。トラップが十分深い場合には脱トラップする時間が十分長くなり、その間にトラップ分子自身が泳動する距離が無視できなくなり、伝導機構は電子伝導からイオン伝導に移行するものと考えられる。トラップ濃度が十分に高い場合には、キャリアの大部分がトラップに捕捉されるため、電子伝導は見られず、イオン伝導のみが観測される。トラップ濃度が低い場合には、一部のキャリアはトラップに捕捉され、イオン伝導するが、他のキャリアはトラップされずに対抗電極に到達する。そのため、イオン伝導と電子伝導が共存するものと考えられる。



electronic conduction



large electronic correlation
large viscosity
 - **electronic conduction**



ionic conduction



small electronic correlation
small viscosity
 - **ionic conduction**

Fig. 5-36 Conduction mechanism in isotropic and smectic phases of pure 8-PNP-O12 and doped 8-PNP-O12

3. 種々の液晶相での電荷輸送特性

第3章、第4章第2節で議論したように、液晶相での電荷輸送特性は分子間の電子的な相関に強く依存し、この大きさは、分子軌道の空間的広がりを決定する液晶分子の化学構造を別にすれば、液晶相での分子の配向性やパッキングに大きく支配されるものと考えられた。この大きさによってキャリア移動度が劇的に変化するのみならず、場合によっては電荷輸送機構そのものが変化することもある。たとえば、8-PNP-O12 においては、電子的相関がより大きい SmB 相ではキャリア移動度は $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、SmA よりも約一桁大きい。また、分子間の電子的相関が大きい SmB、SmA 相では電子伝導が進行するが、それが小さい等方相では粘性が低く、分子間の π 軌道の重なりも小さい事から、イオン伝導が優勢となる。キャリアトラップを含む系では、電子相関が大きい SmB 相では電子伝導が維持されるが、電子相関がより小さい SmA 相では伝導機構がイオン伝導に移行する。

そこで、本節では液晶相での分子配向性、すなわち、相構造が電荷輸送に及ぼす影響について考察する。三種の 2-phenylnaphthalene 誘導体を取り上げ、それらの化合物が示す、等方相、ネマティック相、SmA 相、SmB 相、SmE 相での電荷輸送特性を比較し、相構造が電荷輸送特性にどう影響するのかについて検討する。

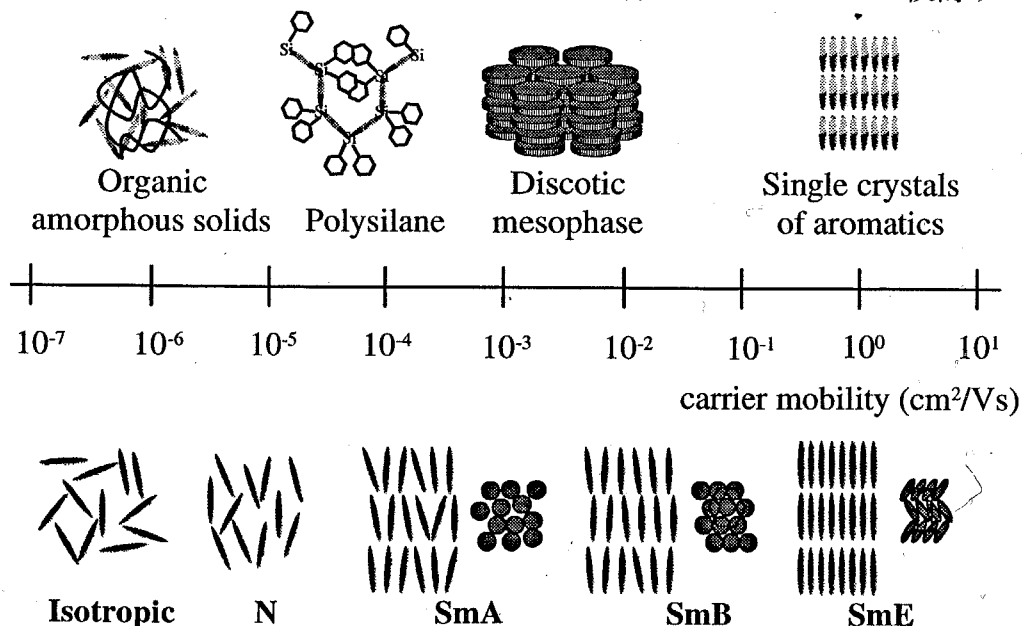


Fig. 5-37 Molecular alignment in mesophases and carrier transport

3-1 材料

材料として Fig. 5-38 に示す 3 種の 2-phenylnaphthalene 誘導体を取り上げた。これらの化合物は Fig. 5-38 に示すように、8-PNP-O12 が等方相、SmA 相、SmB 相

を、8-PNP-O4 が SmA 相と SmE 相を、5-PNP-O1 が冷却時にのみ N 相をそれぞれ示す。

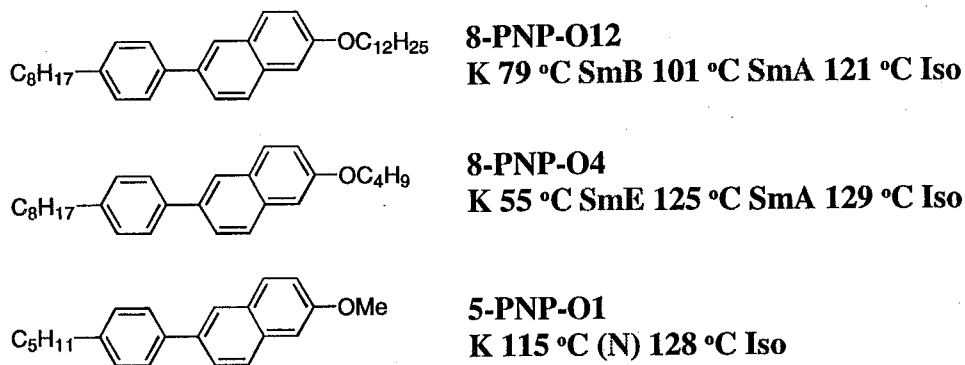


Fig. 5-38 Molecular structures of 2-phenylnaphthalene derivatives

3-2 等方相

前節で述べたように、8-PNP-O12 の等方相ではイオン伝導が優勢であった。この傾向は、5-PNP-O1、8-PNP-O4 の等方相でも同様であった。Fig. 5-39 にこれらの化合物の等方相での移動度の温度依存性を示す。正負両電荷の移動度はほぼ等しく、 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーであった。移動度は電界強度に依存しなかったが、温度に対してはアレニウス型の依存性を示し、その活性化エネルギーはいずれの化合物においても、約 0.3~0.4 eV であった。

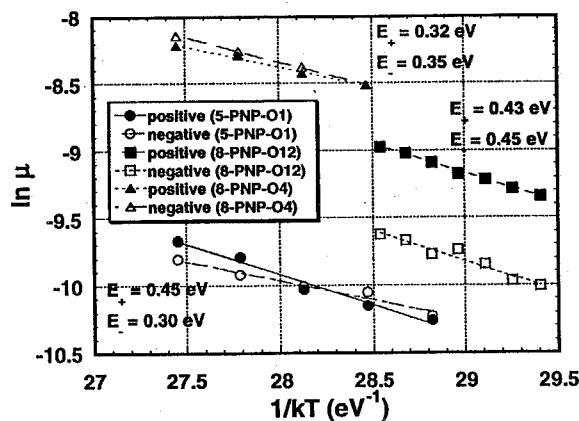


Fig. 5-39 Temperature-dependence of carrier mobilities in isotropic phase of 8-PNP-O12, 8-PNP-O4, and 5-PNP-O1. Laser power was 4 $\mu\text{J}/\text{pulse}$, wave length 337 nm, sample thickness 9 μm , electrode area 1 cm^2 .

以上述べたように、8-PNP-O4 と 5-PNP-O1 の等方相での電荷輸送特性は第 3

章、第4章第2節で議論した8-PNP-O12の等方相での電荷輸送特性に一致しており、これらの二化合物の等方相でもイオン伝導が進行しているものと考えられる。

3-3 ネマティック相

1. 誘電異方性と分子配向

5-PNP-O1は過冷却状態でネマティック相を示す。この材料の誘電異方性は正で、双極子モーメントは分子軸方向にある。誘電率は分子軸方向が $\epsilon_{\parallel} = 2.5$ 、分子軸に垂直方向が $\epsilon_{\perp} = 2.2$ であった。従って、ネマティック相で電場を印可すると液晶分子は電界方向に、すなわち、電極基板と垂直方向に立ち上がる。Fig. 5-40に homogeneous 配向したネマティック相に電場を印加した際の直線偏光の透過率の変化を示す。入射光の偏光面は試料の director 方向に対して 45° 傾いている。電圧を印加するに伴い、透過光強度は振動した後、単調に減少しており、印加電圧 50V 以上では分子は電極基板に対してほぼ垂直に立っていると見なせる。

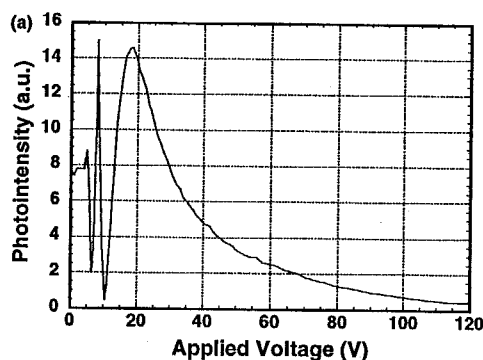


Fig. 5-40 (a) Transmittance of linearly polarized light in Nematic phase. Cell thickness was $9 \mu\text{m}$, and wavelength was 633.4 nm .

TOF 法の実験条件においては、 10^4 V/cm 以上の電界を印可しているため、ネマティック相においては分子は基板に対して垂直に配向していることになる。これは、偏光顕微鏡による観察からも支持される。従って、TOF 測定においては分子が基板に対して垂直に配向していることになるので、director 方向の移動度を求めることになる。

2. 過渡光電流測定と電荷輸送特性

Fig. 5-41 に示すように、5-PNP-O1 のネマティック相においても、正負両電荷に対して非分散型の過渡光電流波形が得られた。Fig. 5-42 から明らかなように、正負両電荷の移動度がほぼ等しいこと、移動度が電界強度に依存しないこと、温度に対して正の依存性を示すという点で等方相での電荷輸送特性に類似している。また、移動度の値は、5-PNP-O1 の等方相での移動度よりも低くなっており、温度に対する依存性も等方相よりも大きくなっている。これは、ネマティック相でもイオン伝導が進行しており、等方相よりもネマティック相のほうが粘性が高いためであると考えようまく説明できる。

また、ここで測定されたキャリア移動度はネマティック相の director 方向の移動度である。*p*-butoxybenzylidene-*p*-*n*-octylaniline のネマティック相のイオン伝導では、director 方向の移動度のほうが垂直方向の移動度よりも約一桁高いことが知られている⁵⁾。従って、この系のネマティック相では、イオン伝導が進行し、その移動度は $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーであると結論できる。この値は、これまで、アゾメチン化合物などで測定されたイオンの移動度の値にほぼ一致する^{3, 4, 5)}。

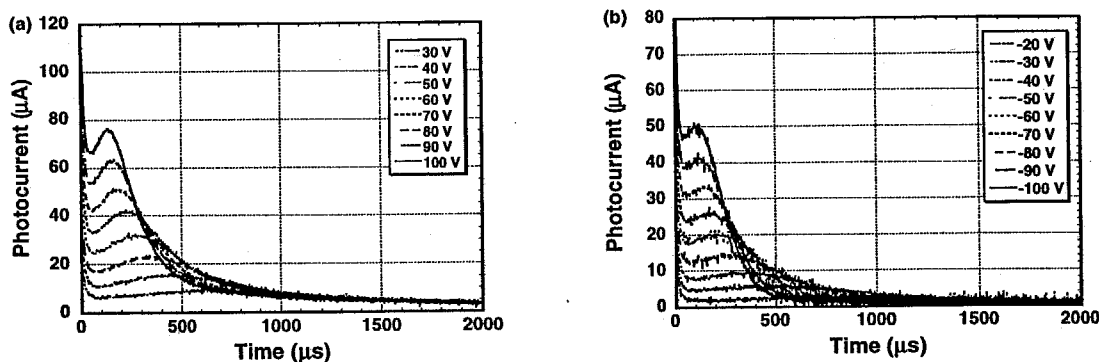


Fig. 5-41 Transient photocurrent in nematic phase of 5-PNP-O1 at 123 °C for (a) positive carrier and (b) negative carrier. Laser power was 4 μJ/pulse, wave length 337 nm, sample thickness 9 μm, electrode area 1 cm².

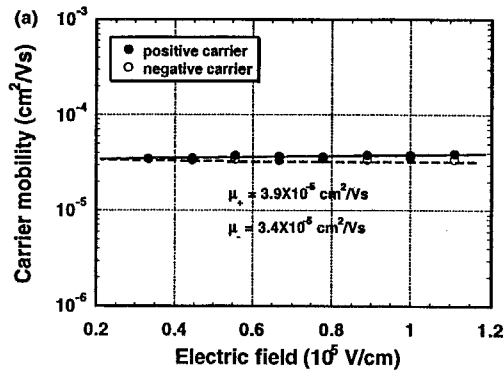
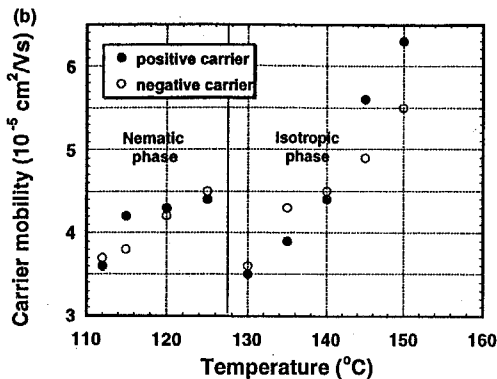


Fig. 5-42 (a) Temperature-dependence of carrier mobilities in nematic phase of 5-PNP-O1. (b) Field-dependence of carrier mobilities in nematic phase of 5-PNP-O1.

3-4 SmA 相

第3章、第4章第二節で論じたように、純粋な 8-PNP-O12 の SmA 相では両極性の電子伝導が進行し、その移動度は $2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。移動度は電界強度、温度に依存しなかった。

3-5 SmB 相

第3章、第4章第2節で議論したように、8-PNP-O12 の SmB 相では両極性の電子伝導が進行し、電荷輸送は SmA よりも更に促進され、ホールと電子の移動度は $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーに達する。SmA 相と同じく、キャリアの移動度は電界強度、温度に依存せず、芳香族化合物の単結晶に近い特性を示した。

3-6 SmE 相

以上議論してきたように、電荷輸送と分子配向秩序の間に何らかの相関があることが示唆された。すなわち、分子配向秩序のない等方相、director 方向の配向秩序しか持たないネマティック相では、イオン伝導しか進行せず、そのキャリア移動度は系の粘性に依存し、その値は $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーであった。それに対して、director 方向の配向秩序に加え、層状構造を持つスメクティック相では、不純物濃度が低い場合には電子伝導が進行し、キャリア移動度は $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーに向上した。しかも、スメクティック相間で比較すると、層内での分子配向秩序を持たない

SmA 相よりも層内で hexatic な配向秩序を持つ SmB 相のほうが約一桁高い移動度を示した。そこで、SmB 相よりも更に高次の配向秩序を持つ SmE 相での電荷輸送を試みた。

1. SmE 相の構造

Fig. 5-43 に SmE 相での分子配向秩序と分子運動に関する模式図を示した。SmE 相では、スメクティック相を特徴づける層状構造のほかに、層内での配向秩序、層間の分子配向の相関が知られている。層内では、分子は rectangular に配列している。この rectangular 配列は通常、SmB 相で形成される hexagonal 配列がある方向に収縮して形成されたものとして理解できる。分子運動の自由度は並進運動に関してはほとんどなく、分子軸周りの回転が許容されているのみであり、しかも通常は分子のパッキングが密であるために、分子軸周りの回転運動は flapping に制限されている¹⁸⁾。

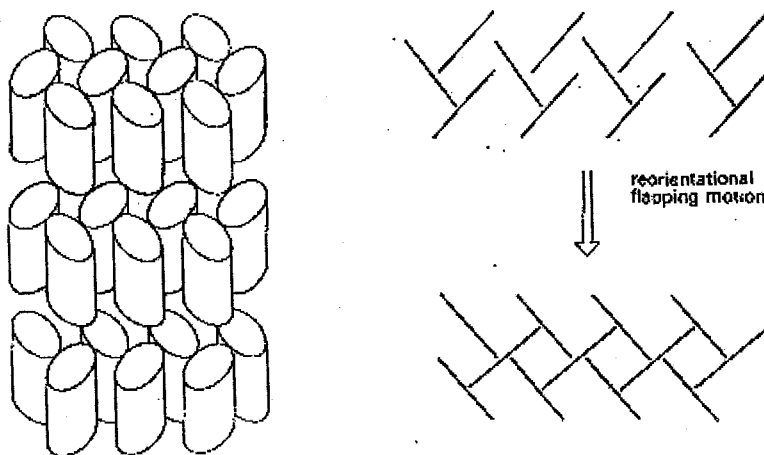


Fig.5-43 Structure of SmE phase. The left figure means molecular packing structure within smectic layers and interlayer correlation. The right figure describes molecular motion restricted to flapping around the molecular axes. (from Gray and Goodby, *Smectic liquid crystals*, Leonard and Hill, 1984).

2. SmE 相での液晶組織

Fig. 5-44 に 8-PNP-O4 の各相での偏光顕微鏡 texture を示す。ITO 電極からなる液晶セルを用いた場合には、SmA 相 (a) は、ポリドメインではあるが、分子は基板に平行に配列した homogeneous 配向が得られ、この相に特有の扇状組織が見られる。SmE 相 (b) に転移しても SmA 相で形成されたドメイン構造は維持される。

ただし、SmE相においては、SmA相での hexagonal 格子が SmE相へ転移する際に収縮するために生じた disclination line が多く形成されている。結晶相 (c)では SmE相において維持されていたドメイン構造が消失し、微少な結晶粒からなる多結晶状態となる。

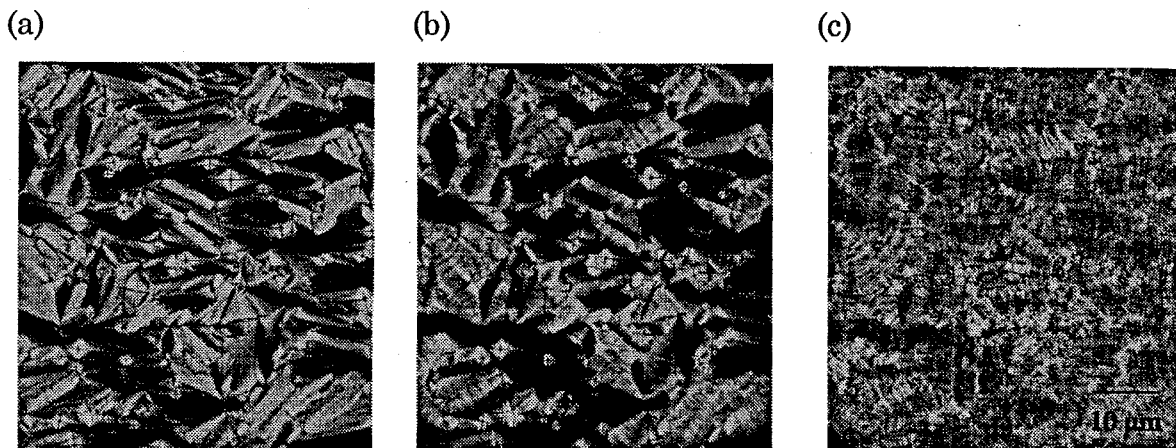


Fig. 5-44 Microphotographic textures of 8-PNP-O4. (a) SmA phase (125 °C) (b) SmE phase (100 °C) (c) polycrystal phase (50 °C) The cell consisted of two ITO-coated glass plates whose surfaces were rubbed with filter paper.

3. 電荷輸送特性

8-PNP-O4 は、等方相では、イオン伝導が進行し、正負両キャリアの移動度はほぼ等しく、 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーであった。SmA相では電荷輸送が促進され、両キャリアの移動度は $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に向上した。これら二相での電荷輸送特性は他の化合物 8-PNP-O12、5-PNP-O1 の等方相、SmA相での挙動とほぼ同じであった。

Fig. 5-45 に正電荷の、Fig. 5-46 に負電荷の過渡光電流波形を示す。正電荷に対しても、負電荷に対しても、非分散型の過渡光電流波形が得られ、transit time の後の光電流の減衰は、正電荷に対しては、 $I \propto t^{-3}$ 、負電荷に対しては $I \propto t^{-2}$ で、特に正電荷の応答は速い。

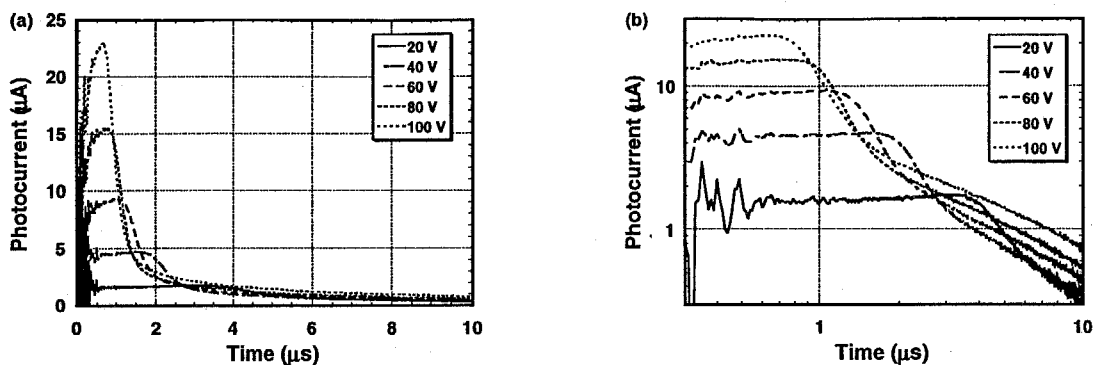


Fig. 5-45 Transient photocurrent curves in SmE phase (100 °C) of 8-PNP-O12. Laser power was 4 $\mu\text{J}/\text{pulse}$, wave length 337 nm, sample thickness 9 μm , electrode area 1 cm^2 . (a) linear plot (b) double logarithmic plot

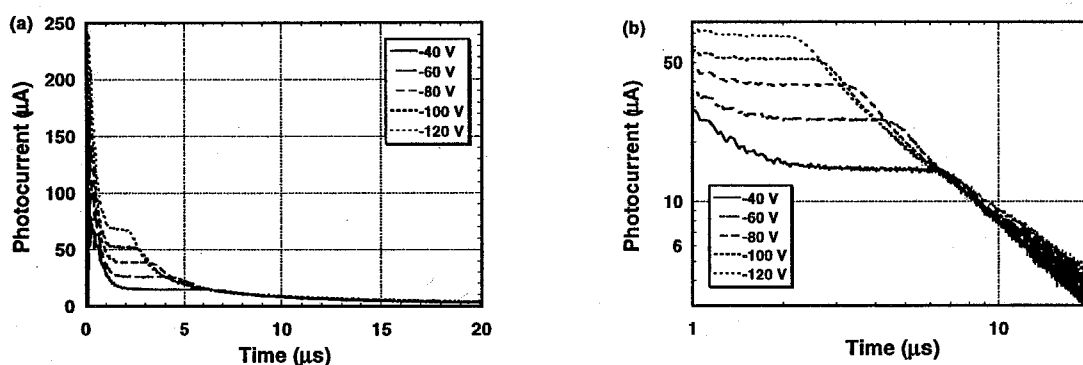


Fig. 5-46 Transient photocurrent curves in SmE phase (100 °C) of 8-PNP-O12. Laser power was 4 $\mu\text{J}/\text{pulse}$, wave length 337 nm, sample thickness 9 μm , electrode area 1 cm^2 . (a) linear plot (b) double logarithmic plot

Fig. 5-47 にキャリア移動度の電界強度、温度に対する依存性を示す。SmE 相においても、キャリア移動度は電界強度に依存しなかった。温度に対しても、依存性は小さく(活性化エネルギー0.1 eV)、8-PNP-O12 の SmA、SmB 相の電荷輸送特性と同様の結果を与えた。正負両キャリアの移動度は共に、 $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーであった。

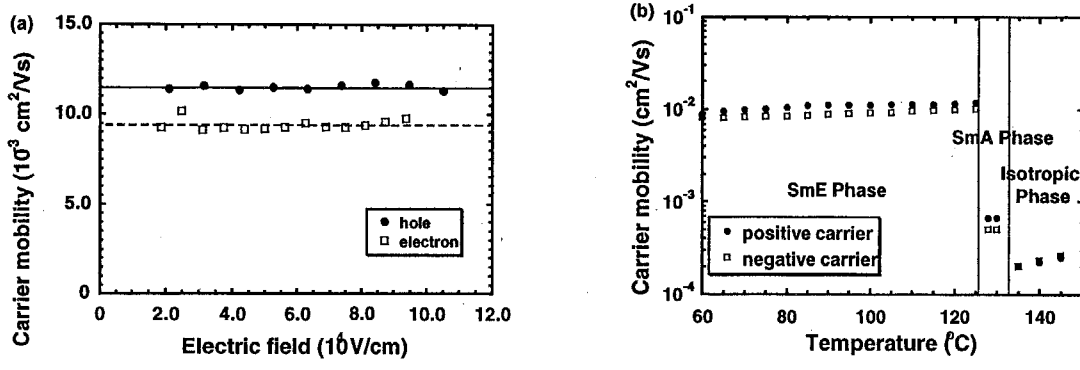


Fig. 5-47 (a) Field-dependence of carrier mobility in SmE phase of 8-PNP-O4. (b) Temperature-dependence of carrier mobility of 8-PNP-O4

このように、正負両キャリアの移動度が同程度であり、電荷強度、および、温度に対して依存しないという特性は 8-PNP-O12 の SmA 相、SmB 相と共通しており、スメクティック相に普遍的な性質であると考えられる。これは、スメクティック相での高次の分子配向性が単結晶に似た電荷輸送特性を引き起こしているものと考えられる。

SmE 相でのホール移動度 $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ はアモルファスシリコンのホール移動度に匹敵し、 $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーの電子移動度は、分子性結晶を除けば、有機物中で最高の値である。

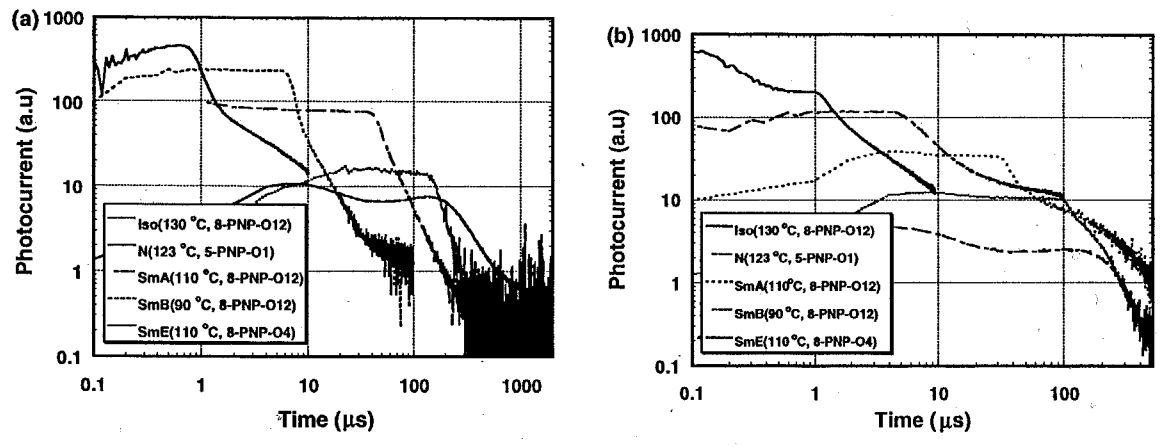


Fig. 5-48 Comparison between transient photocurrents obtained in various phases. (a) for positive carrier (b) negative carrier Sample thickness was 12 μm , and wavelength of excitation light 337 nm.

Fig. 5-48 に各相での過渡光電流を比較した。これまでに議論したように、電荷輸送と分子の配向秩序の間には非常に密接な関係があり、分子間の配向秩序が高次になるほど電荷輸送が促進されることが示された。

4. 結晶相での電荷輸送

以上の議論から、SmE相よりも分子の配向秩序が更に高次である結晶相では電荷輸送は更に促進されるものと期待される。

しかし、結晶相においては、Fig. 5-49、50に示すように、正負両キャリア共に、電荷の輸送を反映した過渡光電流波形は得られず、deep trapによる電荷の捕捉過程を反映した光電流の減衰が見られるのみであった。Fig. 5-40に示したように、この化合物の結晶相は μm スケールの微結晶からなる多結晶である。従って、結晶粒界での構造欠陥や不純物の偏析が deep trap として作用するものと考えられる。

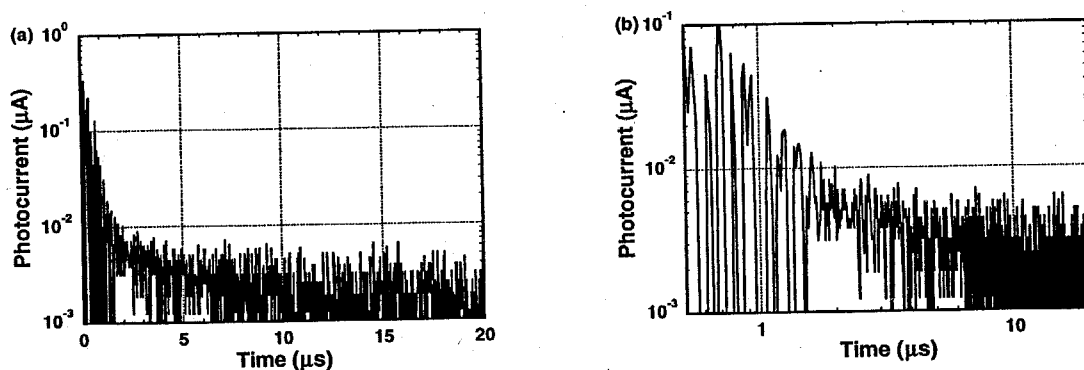


Fig. 5-49 Transient photocurrent for positive carrier in crystal phase of 8-PNP-O4 at 50 °C. Laser power was 4 $\mu\text{J}/\text{pulse}$, wave length 337 nm, sample thickness 9 μm , electrode area 1 cm^2 . (a) semi-logarithmic plot (b) double logarithmic plot

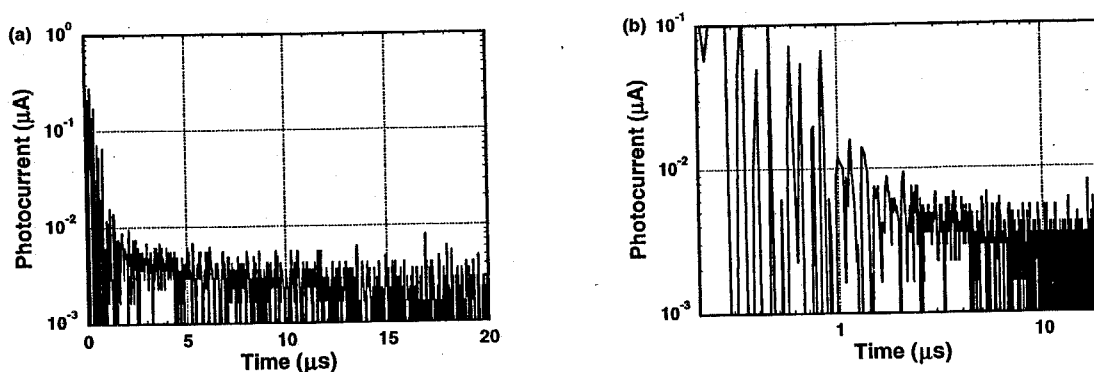


Fig. 5-50 Transient photocurrent for negative carrier in crystal phase of 8-PNP-O4 at 50 °C. Laser power was 4 $\mu\text{J}/\text{pulse}$, wave length 337 nm, sample thickness 9 μm , electrode area 1 cm^2 . (a) semi-logarithmic plot (b) double logarithmic plot

SmE相においては、分子の重心位置は rectangular lattice に固定されており、

分子運動は分子軸周りの flapping に限定されている。従って、SmE 相は液晶相と言うよりも、むしろ、柔軟性結晶に近い。にも係わらず、この相においては多結晶と異なり、高速の電子伝導を反映した非分散型の過渡光電流が得られた。この理由としては次のように考えられる。

Fig. 5-44 から明らかなように、等方相から SmA 相に転移する際に domain 構造が形成される。domain size は約数十 μm で、試料の厚さに比べて十分大きいので、試料の厚さ方向には domain wall は存在しないものとみなせる。これが、SmE 相に転移すると、Fig. 5-51、52 に示すように、SmB 相での hexagonal lattice が収縮して rectangular lattice が形成されるため、多くの disclination line が形成される。ただし、domain 構造は維持される。ところが、結晶相に転移すると、domain 構造はもはや維持されず、相は μm スケールの微少な grain に分裂してしまう。

SmE 相と結晶相との重要な差異は分子運動の自由度に基づく柔軟性であろうと考えられる。SmE 相では分子運動の自由度が残っているために、相転移に伴う歪みを緩和し、構造欠陥の形成を抑制できるものと考えられる。

また、SmB 相と SmE 相とを比べると後者のほうが構造欠陥密度が高いにもかかわらず、大きな移動度が得られている事から、構造欠陥が形成されても、それらが深いトラップ準位として働いていない可能性もある。

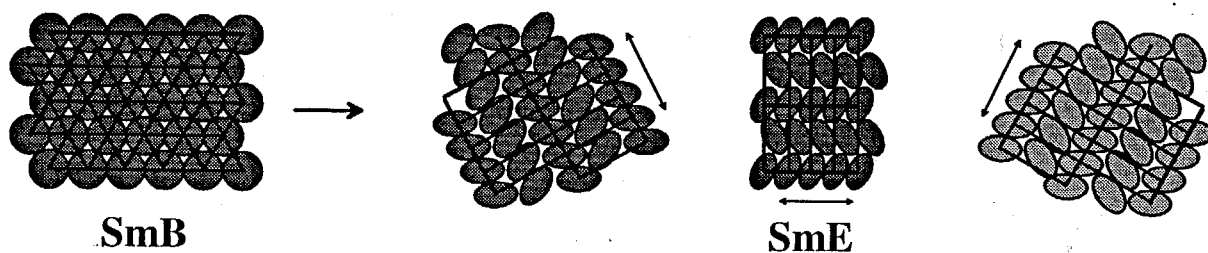


Fig. 5-51 Contraction of hexatic lattice in SmB phase resulting in rectangular lattice in SmE phase on a smectic layer. Circles in SmB phase means perfect molecular rotation around the molecular axes. Ellipses express restricted flapping motion around the axes in SmE phase. Consider that there are three possibility in shrinking direction in hexatic lattice.

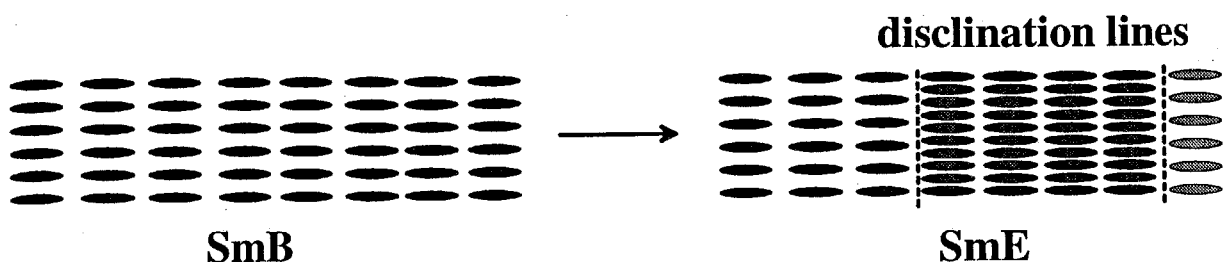


Fig. 5-52 Formation of disclination lines at the phase transition from SmB to SmE phase in a homogeneously aligned cell. A domain in SmB phase is divided into some sub-domains spaced with disclination lines because of arbitrariness in contraction direction of hexatic lattice in SmB phase.

本節では、電荷輸送特性と分子の配向秩序との相関、すなわち、各液晶相での電荷輸送特性について議論した。電荷輸送機構は等方相とネマティック相ではイオン伝導が支配的であったのに対し、スメクティック相では電子伝導が進行した。5-2節でも論じたように、支配的な伝導機構がイオンのか、電子のかは、分子間の電子的な相関と系の粘性とのバランスで決まるものと考えられる。ここで用いた材料系では等方相とネマティック相ではキャリアが分子間をホッピングするほど電子的な相関は大きくなく、キャリアがホッピングする前に、イオン化した分子自身が泳動してしまうものと考えられる。それに対して、層状構造が形成されるスメクティック相では電子的な相関が十分に大きくなるため、イオン化した分子がイオン伝導する前にキャリアが分子軌道の重なりを介してホッピングするため電子伝導が進行するものと考えられる。

スメクティック相においては、キャリア移動度は電界強度、温度に依存せず、芳香族化合物の単結晶に近い特性を示した。これは、スメクティック相での結晶に似た分子配向性が結晶に似た電荷輸送特性を引き起こしているものと考えられる。また、分子の配向秩序が高次になるに従い、キャリア移動度は大きくなり、SmA相では $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、SmB相では $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、SmE相では $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーとなった。この結果はスメクティック相での分子配向性とパッキングが電荷輸送に対して本質的に重要な役割を果たしていると言う事を示している。特に、高次の配向性を有するSmE相では、キャリア移動度は正電荷、負電荷共に、 $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーに達し、ホールの移動度はアモルファスシリコンのそれに匹敵し、電子の移動度は分子性結晶を除く、有機物中で最大の値である。この結果は、液晶という分子配向場が電荷輸送を促進し、有機電荷輸送材料、有機半導体の高品位化に極めて有効であると言う事を示している。

また、一方、より高次の分子配向秩序を持つ結晶相においては、電荷輸送を反

映した過渡光電流は得られなかった。これは、結晶相では相転移に際して生じた歪みを緩和できず、生じた構造欠陥がキャリアの deep trap として作用しているためと考えられる。それとは対照的に、スメクティック相ではそのような歪みが緩和されるため、相転移に際して生じる構造欠陥が最小限に押さえられ、かつ、生じた構造欠陥が deep trap として働かないため、速い電荷の輸送が観測されるものと考えられる。このような特性を引き起こす原因は液晶相の分子運動の自由度に基づく柔らかさであると考えられる。

以上の結果と考察から、液晶性電荷輸送材料、液晶性半導体においては、**結晶的な分子配向秩序と、液体的な柔軟性**が本質的に重要であると言う結論が得られた。

4. 第5章の総括

本章では液晶性半導体の電荷輸送過程の特徴を明らかにするため、いくつかの検討を行った。その結果、以下の事が明らかとなった。

第1節では電気伝導の異方性を検討するため、前半で水平配向セルと垂直配向セルを作製して、それらの光伝導性を比較し、後半で、電荷輸送の二次元性を明らかにするため、SmB相でのキャリアトラップの影響について検討した。

本節前半部において以下ことが明らかとなった。紫外光を定常的に照射した場合の光伝導性の異方性はSmB相で10、SmA相で5であった。分子配向性を持たない等方相では異方性は見られなかった。TOF法により過渡光電流を測定したところ、等方相では水平配向セル、垂直配向セルにおいてほぼ同じ強度、transit timeを持つ非分散型の過渡光電流波形が得られたのに対し、SmA、SmB相では水平配向セルにおいてのみ、非分散型の過渡光電流波形が得られ、垂直配向セルでは検出限界以下の電流値しか得られなかった。過渡光電流の異方性はSmA、SmB相で1000以上であった。これらの結果はスメクティック層内では速い電荷輸送が進行するのに対し、層に垂直な方向には電荷輸送がほとんど進行しないという事を示している。

後半では、SmB相において、浅いホールトラップを系内に存在する場合、電荷輸送は二次元的な多重トラップ機構で進行する事が明らかとなった。純粋な系では見られなかった移動度の温度依存性が現われ、その活性化エネルギーはトラップの深さに対応していた。

以上の結果から、本系のスメクティック相においては、電気伝導はスメクティック相の層構造を反映した二次元性を示す事が明らかとなった。これまで、二次元的な伝導はLB膜や半導体超格子、グラファイトで検討されてきたが、スメクティック液晶のようなバルク材料でこのような明確な二次元性が観測されたのは他に例がなく、非常に興味深い。

第2節では、液晶性半導体での電荷輸送過程に対する不純物の効果を検討した。不純物として、液晶材料よりも低いイオン化ポテンシャルと大きな電子親和力を持ち、正電荷と負電荷を捕捉すると考えられる terthiophene 誘導体を用いた。不純物の効果は、等方相、SmA相、SmB相で異なった影響を与えた。等方相では、キャリア移動度は不純物濃度に依存せず、イオン伝導が支配的な伝導機構である事を示唆していた。それに対してSmB相では移動度は不純物濃度に顕著に依存し、電子伝導に基づく多重トラップ機構によって電気伝導が進行している事を示した。SmA相はSmB相と等方相の中間的な挙動を示し、不純物濃度がppmオーダー以下の場合には、電子伝導が支配的であるが、不純物濃度がppmオーダーよりも高くなると、電子伝導に加えて、イオン伝導が進行し始め、濃度が10ppm以上の領域では伝導機構は完全にイオン伝導に移行するという興味深い結果が得られた。

第1章で議論したように、電気伝導の立場から液晶材料を有機材料中位置づけるにあたり、粘性と分子配向秩序の二つの座標軸を想定すると、液晶材料は結晶、アモルファスのような固体材料と液体の中間、あるいは、等方性液体やアモルファスのような等方性材料と結晶相のような秩序系の中間に位置すると見なすことができる。従って、秩序系のホッピング伝導、乱れた系のホッピング伝導、イオン伝導などのいくつかの電気伝導が進行しうる。第2節の結果から、分子間の電子的相関と系の粘性のバランスによって、イオン伝導が進行するのか電子伝導が優勢となるのかが決定されている事が明らかとなった。第2節で見られたようなイオン伝導から電子伝導への遷移は、電子伝導に有利な結晶とイオン伝導に有利な液体の中間に位置する液晶であるからこそ観測できるものである。

第3節では、電荷輸送特性と分子配向秩序の相関を明らかにするため、種々の液晶相での電荷輸送特性を相互比較した。等方相とネマティック相ではイオン伝導が優勢と考えられ、移動度は系の粘性を反映して、温度に対して正の依存性を示した。それに対して、スメクティック相では電子伝導が支配的であり、キャリア移動度は分子配向秩序が高次になるに従い、増大した。特に、8-PNP-O4のSmE相では、ホール、および、電子の移動度は $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーに達した。この値は、ホールに関しては、アモルファスシリコンに匹敵し、電子に関しては、分子性結晶を除き、有機物中で最高の値であった。SmE相よりも高次の分子配向秩序を持つと考えられる結晶相では、相転移に際して生じた構造欠陥を緩和できないため、多くのdeep trapが形成され、電荷輸送が円滑に進行しない。それに対して、SmE相では構造的な柔軟性のため、相転移の際の歪みが緩和され、深いトラップ準位の形成が抑えられ、速い電荷輸送が進行しうるものと考えられる。このように、液晶性半導体においては結晶的な分子配向秩序と同時に、液体的な構造柔軟性が重要な意味を持っている事が明らかとなった。

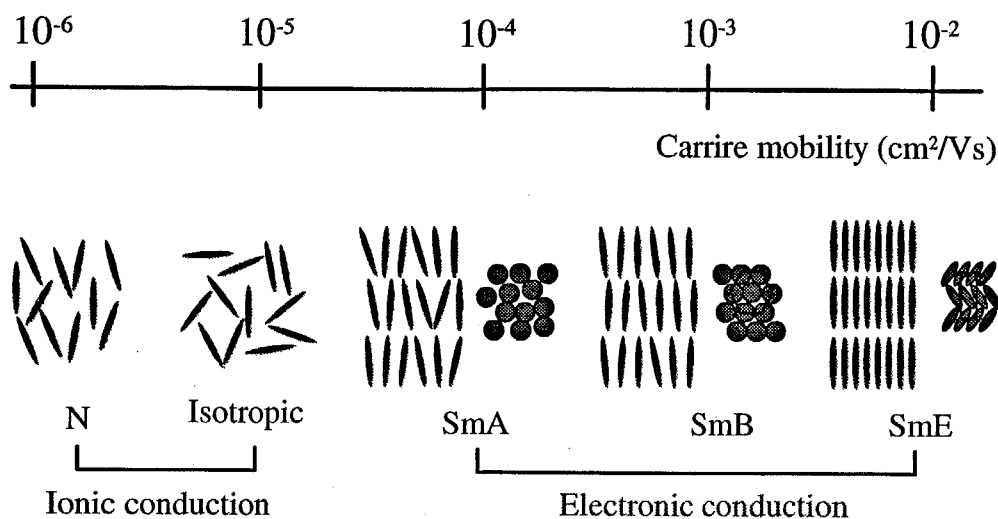


Fig. 5-53 Carrier mobility in various calamitic liquid crystal phases

第3節の結果から、配向秩序と電荷輸送機構の相関関係を明確にする事ができた。Fig. 5-53 に液晶相での分子配向秩序と電気伝導機構、キャリア移動度との相関を示す。これも、分子の配向秩序が異なった複数の相が常温付近で連続的に出現する液晶系でこそ観測する事ができる結果である。これまで、アモルファス系と結晶相での電荷輸送特性の違いから、漠然と分子配向秩序が電荷輸送に大きな影響を与えるであろうと考えられてきたが、実験的にこれを明確に実証したのは初めてであろう。

一方、SmE相で高いキャリア移動度が観測される事から、液晶性電荷輸送材料、液晶性半導体においては、結晶的な分子配向秩序と、液体的な柔軟性が本質的に重要であるという結論が得られた。この結果は液晶性半導体が、分子配向性のないアモルファス材料や、構造に柔軟性のない結晶材料よりも半導体材料として優れた特徴を有しているという事を示している。

References of the 5th chapter

- 1) H. Bässler, *Phys. Status. Solidi b*, **175**, 15 (1993).
- 2) E. F. Carr, *J. Chem. Phys.*, **38**, 1536 (1963); W. Helfrich, *J. Chem. Phys.*, **51**, 4092 (1969).
- 3) K. Okamoto, S. Nakajima, M. Ueda, A. Itaya, and S. Kusabayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3545 (1983).
- 4) K. Okamoto, S. Nakajima, M. Ueda, A. Itaya, and S. Kusabayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3830 (1983).
- 5) K. Yoshino, N. Tanaka, and Y. Inuishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15**, 735 (1976).
- 6) N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements, M. V. Jesudason, P. F. Knowles, and G. Williams, *Chem. Phys. Lett.*, **152**, 94 (1988).
- 7) P. G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid crystals* (Oxford University Press, Oxford, 1992).
- 8) S. Sakka, H. Kozuka, and S. H. Kim, *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics* (ed. by J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich, John Wiley, New York, 1988).
- 9) W. D. Gill, *J. Appl. Phys.*, **43**, 5033 (1972).
- 10) K. Y. Law, *Chem. Rev.*, **93**, 499 (1993).
- 11) M. Pope and C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals*, (Oxford University Press, Oxford, 1982).
- 12) G. Pfinster, J. Mort, and S. Grammatica, *Phys. Rev. Lett.*, **37**, 1360 (1976).
- 13) K. H. Probst and N. Karl, *Phys. Status. Solidi a*, **27**, 499 (1975).
- 14) D. Byron, A. Matharu, R. Wilson, and G. Wright, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **265**, 61 (1995).
- 15) J. D. Wright, *Molecular Crystals* (Cambridge University Press, Cambridge, 1987).
- 16) L. Esaki, L. L. Chang, and R. Tsu, *Appl. Phys. Lett.*, **24**, 593 (1974).
- 17) H. Ohnuki, T. Noda, M. Izumi, T. Imakubo, and R. Kato, *Phys. Rev.*, **B55**, R10225 (1997).
- 18) G. W. Gray and J. W. Goodby, *Smectic Liquid Crystals* (Leonard Hill, Glasgow, 1985).

第6章 液晶性半導体の電子・発光デバイスへの応用

これまで議論してきたように、比較的小さな芳香環をコア部に持つ液晶材料であっても、スメクティック相においては、電子伝導に基づく速い電荷輸送が見られた。特に、8-PNP-O12のSmB相では、ホール、電子の移動度は共に $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達し、しかも、非分散型の電荷輸送が進行する。さらに、移動度の電界強度、温度依存性をほとんど示さないという光伝導体として極めて優れた特性を示す。しかも、poly-Siや、結晶性有機半導体等を用いた“秩序系半導体薄膜”において、大面積化に際して必ず問題となる「結晶粒界」が、本系においては電荷輸送をほとんど阻害せず、応答速度などの電気特性にほとんど悪影響を与えないという際だった特徴を本系は持つ。本系のこのような特性は高速応答を要するデバイス応用に極めて有利である。従来、実用的に用いられる有機光伝導体では、移動度は $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーである上、電場に対する依存性や分散性の強い単極性電荷輸送が進行するため、デバイス構造の制限やデバイスの応答速度をmsのオーダーよりも速くすることはできないという問題点があり、また、一般に、デバイスの高電界下での駆動が必要となる。それに対して本系では、従来の有機電荷輸送材料よりも3桁以上速い、 μs オーダーの応答速度が期待でき、また、両極性の電荷輸送はデバイス構造の制限を緩和する。そこで、本章においては本系のデバイス応用を目指した基礎検討として、 C_{70} を用いた分光増感による光センサー、および、色素を添加した系での電界発光素子の可能性について議論する。

1. フラーレンによる液晶性光伝導体の分光増感

分子分散ポリマーなどの有機アモルファス光伝導体は安価で作成が容易であることからコピー機やレーザープリンターの感光体として非常に広範に用いられている。しかし、移動度が低く、強い電場依存性を示すこと、また、分散型伝導のため、 $0.1 \sim 1 \text{ Hz}$ 程度の速度で駆動される電子写真用感光ドラムには使用できるものの、 μs オーダーの高速応答が必要とされるデバイス応用には使用できなかった¹⁾。そのため、ファックスやスキャナーなどの画像読み取り等に必要とされる高速応答の光センサーには高コストではあるが、無機光伝導体が広く用いられている²⁾。しかし、このようなデバイス応用に有機材料を用いることができれば、有機材料が無機材料に比べて低コストである上にコーティングなどの方法により大面積化が極めて容易にできることから、面の情報を瞬時に読み込むことのできる高速応答の二次元光センサーが低コストで作成できるものと期待される。

液晶性半導体は従来の有機光伝導体にはなかった優れた光電特性を持つ上に、

その流動性のため、大面積化が極めて容易である。従って、本系は高速応答の光センサーへの応用に極めて適しているものと期待される。しかしここで問題となるのは分光感度である。センサーへの応用を考えた場合に、どのような波長の光に対して感度を持つかは極めて重要である。そこで、本節では、紫外領域に限られる現状の液晶性光伝導体の分光感度を可視域に広げるための色素増感とその際の光電特性について評価を行った。

1-1 色素による分光増感とその問題点

光伝導体を光レセプターに用いる場合、目的に応じた分光感度を与えるために分光増感と呼ばれる方法が用いられる³⁾。これは、光伝導体の電気的な特性や分光特性、機械的な特性など、必要とされる諸特性を単一物質で満たす事は一般に困難で、材料設計の上でもその選択の幅を広げるのに有効である。Fig. 6-1 に示すように、この方法には光吸収によるキャリアの生成を担う電荷生成層を電荷輸送層と積層する「機能分離型」光伝導体の分光増感に寄与する色素などを電荷輸送層に分散する「色素増感型」に大別される。

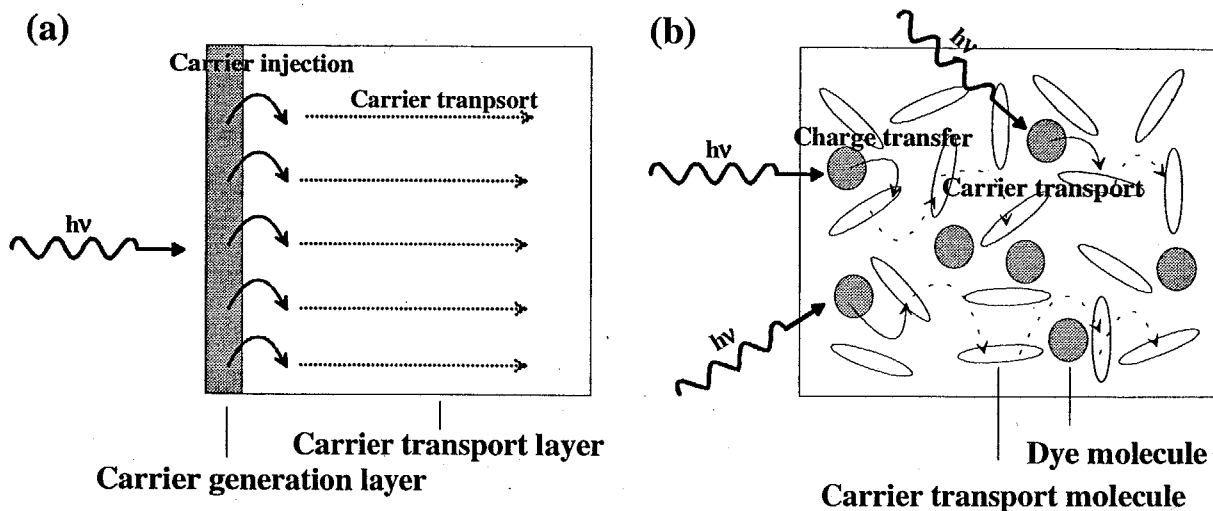


Fig. 6-1 (a) Spectral sensitization with double layer structure containing of carrier generation layer. (b) Spectral sensitization with dye molecules dispersed in carrier transport matrix.

後者の色素増感においては、Fig. 6-2 に模式的に示すように、可視域に吸収帯を持つ色素が励起光を吸収して励起される。その後、エネルギー移動、あるいは電荷移動によりマトリックスの電荷輸送分子上にキャリアが生成する。この際、電荷移動の効率に重要なパラメーターは色素とマトリックス分子の間の距離、および、両者の HOMO、LUMO 準位の相互関係である。色素分子とマトリックス分子の間の距離が短いほど

電荷移動は効率的に進行する。正電荷に関しては、色素分子の HOMO がマトリックス分子の HOMO よりもエネルギー的に低い準位にあれば、色素からマトリックス分子への電荷移動が円滑に進行する、すなわち、色素増感が可能になる。負電荷に対しては色素の LUMO がマトリックス分子の LUMO よりも高い準位にあれば、色素からマトリックス分子への電荷移動が進行することになる。しかし、逆に色素の HOMO がマトリックス分子の HOMO よりもエネルギー的に高い準位に位置するか、あるいは、色素の LUMO がマトリックス分子の LUMO よりも低い準位に位置すれば、マトリックス分子から色素への電荷移動のほうが円滑に進行し、色素はマトリックス中でトラップとして作用する事になる⁹⁾。もしも、このような色素分子によるキャリアの捕捉が優先して進行すればデバイスの応答速度は大幅に損なわれることになる。

通常、より長波長側に吸収を持つ色素の HOMO-LUMO ギャップはマトリックス分子の HOMO-LUMO ギャップよりも小さいため、正電荷、負電荷共に効率よく増感するのは困難であるばかりでなく、通常、色素は正電荷、あるいは負電荷のどちらかに対してはトラップとして働くことになる。このため、分光増感はできるものの、それと引き換えに、しばしば応答速度を大幅に損なう結果となる。

ここで具体的に光増感剤として近年興味を持たれている C_{70} ⁴⁾ を例に取り説明しよう。 C_{70} の気相中でのイオン化ポテンシャルは 7.24 eV、電子親和力は 2.72 eV である⁹⁾。それに対して、8-PNP-O12 の気相中でのイオン化ポテンシャルは 8.4 eV、電子親和力は 0.5 eV である。この値は気相中でのものであるため、液晶相などの凝集状態においてはかなり変化するものと考えられるが、値の相対的な大小関係が変化しないとすれば、 C_{70} から 8-PNP-O12 への電荷移動は進行する可能性があるが、電子に対しては、 C_{70} から液晶分子への電荷移動よりも C_{70} による電子の捕捉過程のほうが優先されるものと予測される。

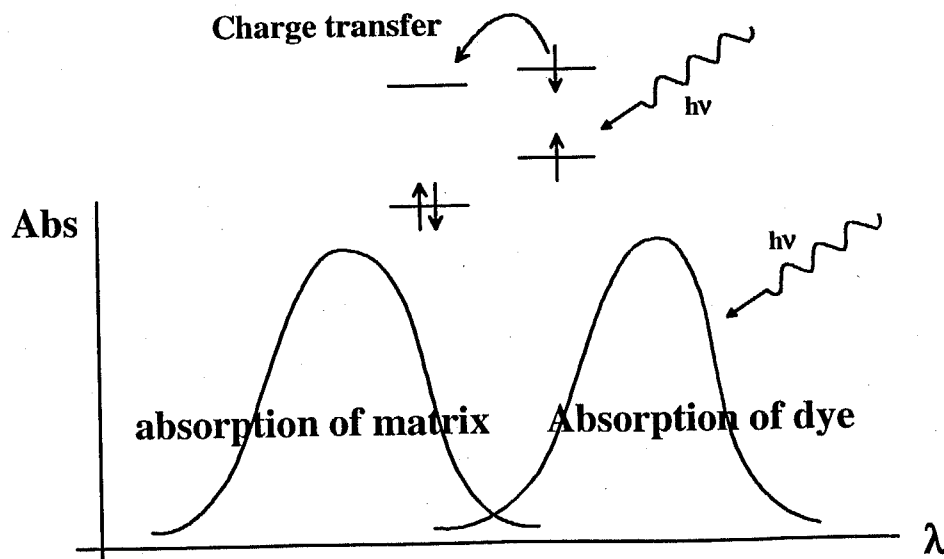


Fig. 6-2 Spectral sensitization with dye

1-2 両極性電荷輸送と単層型デバイス

有機物で光センサーを作製する場合に、通常適用されるデバイス構造としては、前述のように単層型と二層型の二種類が考えられる。二層型のデバイスは、キャリア生成層とキャリア輸送層を分離した機能分担型の構造を取っているため、材料の選択の幅が広い、という利点を持つ。しかし、電荷生成層と電荷輸送層の間での電荷注入は必ずしも円滑に進行せず、時に、これが応答速度を律速する場合があります、特に、高速の電荷輸送を示す物質を用いた場合はこの問題は深刻である。それに対して、単層型のデバイスは構造が簡単で作成が容易であるが、一つの層で電荷の生成と輸送を両立させる必要があるため、材料の選択の幅が狭くなるという問題点を持つ。

材料の面からデバイス構造を考えると、両極性の電荷輸送材料が単層型のデバイス構造に非常に有利であることがわかる。

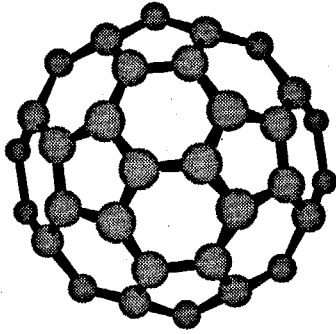
通常の有機アモルファス電荷輸送材料ではホール、あるいは電子のどちらかしか輸送されない、単極性の電荷輸送が進行する。このような材料を光センサーに使用すると、移動できないキャリアがバルク中で空間電荷を形成し、電極間の電界分布を不均一にするのみならず、これがキャリアのトラップや再結合中心となり、応答速度を大幅に損なうことになる。これを防ぐには、励起光に、光吸収係数の大きな波長領域を選択し、キャリアが生成する領域がデバイスの厚みに比べて十分狭くなるようにするか、キャリア生成層とキャリア輸送層を分離した二層型構造を用いる必要がある。

液晶性電荷輸送材料 8-PNP-O12 の特徴の一つはスメクティック相においてホールと電子が共に高速で輸送されるということである。このような材料においては、正負両電荷が共に効率よく輸送されるため、前述したような空間電荷の形成は起こらない。したがって、バルク全体でキャリアを生成させても応答速度は損なわれない。これは、光の浸透深さよりもデバイスを薄くできることを意味し、デバイスの低電圧駆動を可能にするものと期待できる。

1-3 増感色素の選択

分光感度を可視域に拡大するため、可視域に幅広い吸収を持つ色素を用いることを考えた。さらに、イオン性の色素は本系のような流動性を持つ系においてはイオン性キャリアとして働く恐れがあり、また、キャリアの再結合中心になりうることから、電氣的に中性の色素が有利であろうと考えた。その結果、本系のような芳香族炭化水素経路に比較的高い溶解性を示す事が期待され、分子分散ポリマー中で高い電荷生成効率を示すフラーレン誘導体 C_{60} 、 C_{70} ⁶⁾(Fig. 6-3)について検討を加えた。

(a)



(b)

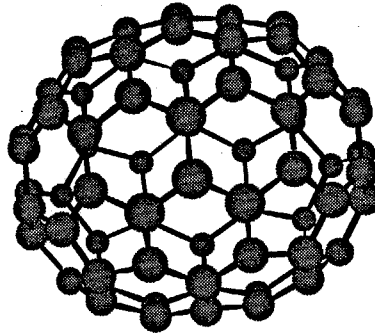


Fig. 6-3 chemical structure of fullerene derivatives, (a) C_{60} and (b) C_{70}

液晶マトリックスとしては、第3章、第4章で論じた8-PNP-O12を用いた。

当初は色素として C_{60} を用いようとしたが、溶解性が低く、均一な試料を作成するのが困難であった。得られた試料の可視域での吸光係数も小さく、十分な光伝導性を得ることができなかった。そこで、より溶解性が大きく、可視域での吸光係数が C_{60} よりも大きい事が知られている C_{70} を用いることにした。

C_{70} を添加した試料は以下のようにして作成した。

C_{70} をトルエンに溶かして標準溶液を作成し、これを必要量8-PNP-O12に添加した。これを減圧下(1 torr)、 150°C で3時間放置し、溶媒や溶存ガスを除去した。こうして調製した C_{70} 添加8-PNP-O12を二枚の電極基板からなる液晶セルに注入し測定試料を作製した。

1-4 相転移挙動

C_{70} の8-PNP-O12に対する溶解度は1 wt%が上限であった。これを超えると、液晶相で C_{70} の凝集体が析出し、系の均一性を保つことができなくなった。 C_{70} 濃度が1 wt%以下では、出現する相、および、相転移温度は C_{70} を添加しない純粋な8-PNP-O12とほとんど同じで、Fig. 6-4に示すような、SmAおよび、SmB相に典型的な液晶組織が観察された。この結果は C_{70} がスメクティック相の層状構造、および、層内の分子配向秩序にほとんど影響を与えないことを意味している。

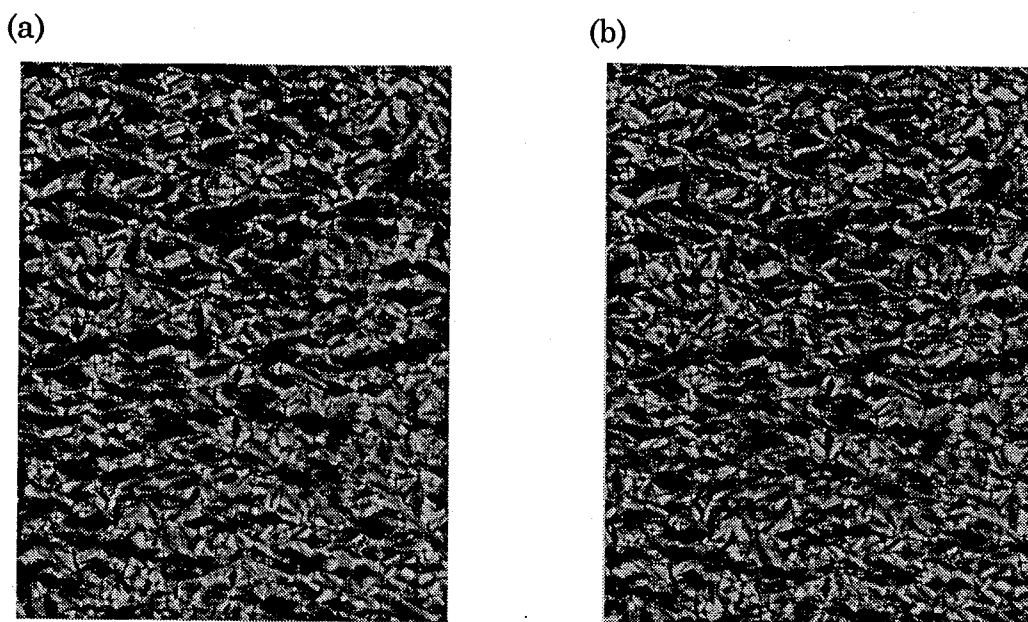


Fig. 6-4 Micrographic textures of C_{70} -doped 8-PNP-O12 (a) SmA phase (110 °C) (b) SmB phase (90 °C)

1-5 吸収スペクトル

Fig. 6-5 に C_{70} のトルエン溶液中、および、8-PNP-O12 中での吸収スペクトルを示す。 C_{70} 自身は紫外域に強い、可視域に弱い幅広い吸収を持ち、波長 400 nm 辺りから急峻に立ち上がる。可視域の吸収は C_{70} の縮退した HOMO-LUMO 遷移に基づくものである。それに対して 8-PNP-O12 は可視域には吸収を持たず、紫外域にのみ吸収帯を持ち、360 nm 辺りから急峻に立ち上がる。この吸収も 8-PNP-O12 の HOMO-LUMO 遷移に帰属される。

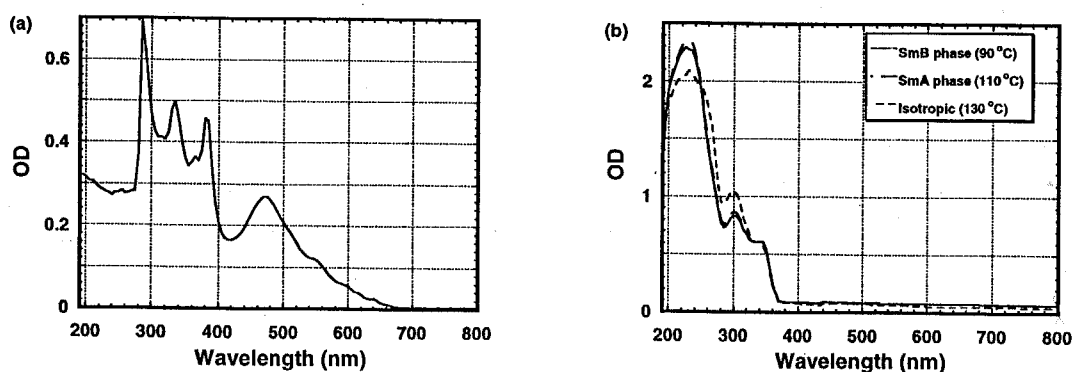


Fig. 6-5 Absorption spectra of (a) C_{70} in toluene (10^{-8} M) and (b) in 8-PNP-O12 (1 wt%) Samples were quartz cells whose thickness was (a) 1 cm and (b) 2 μ m, respectively.

C₆₀やC₇₀は大きな電子親和力を持つため、一般に、電子の受容体として働く。従って、マトリックス分子の電子供与性が強ければ、基底状態でマトリックス分子からフラーレン分子への電荷移動が起こるものと考えられる。これは、基底状態で p-type ドーピングを行ったのと同じことになり、基底状態でキャリア密度が増大するため、電子物性がC₇₀を添加しない状態から大きく変化するものと考えられる。そのような場合には吸収スペクトルに両者の間での電荷移動に基づく新たな吸収帯が現れるはずである。このような現象は polythiophene 等の共役ポリマーにフラーレンをドープした場合に観測されている⁸⁾。

しかし、C₇₀を添加した 8-PNP-O12 の吸収スペクトルは、Fig. 6-5b に示すように、基本的には両者のスペクトルの和になっており、新しい吸収帯は出現していない。従って、C₇₀と 8-PNP-O12 との間で、室温から 130°C の熱平衡条件下では、電荷移動は起こっておらず、従って、基底状態ではキャリア密度は変化せず、電子物性は大きくは変化しないものと考えられる。

1-6 暗導電性

C₇₀を 1 wt% 添加した試料での暗電流は印加電圧に対してほぼオーミックであり、暗導電率は C₇₀を添加しない 8-PNP-O12 とほぼ同じで、SmB 相(90°C)で 10⁻¹⁴ S/cm、SmA 相(110°C)で、10⁻¹² S/cm、等方相(130°C)で、10⁻¹² S/cm であった。この結果は、熱平衡条件下では基底状態ではキャリア密度が C₇₀ 添加によってほとんど変化していないことを示しており、吸収スペクトルに電荷移動に対応する新たな吸収帯が現れていないことと良い対応が見られた。

1-7 定常光電流測定と photocurrent spectra

定常光電流の測定は第 1 章で述べた測定系で行った。励起光としては 500 W Xe ランプを用い、干渉フィルターを用いて必要とする波長の単色光を取り出した。照射光強度は波長 450 nm で 5.8 mW/cm² であった。電極には ITO 電極を使用した。

吸収スペクトルから見積もった照射光の浸透深さは、波長 450 nm で 2 μm、590 nm で 3 μm であった。従って、以下の実験では照射光の浸透深さは試料の厚さ(9~15 μm)に比べて十分に小さいとみなせる。このため、観測される光電流への主たる寄与は、光照射側電極を正に印加した場合は正孔、負に印加した場合には電子によるものと考えられる事ができる。

光電流の大きさは相により大きく変化した。Fig. 6-6 a~c に各相での電流電圧特性を、d に定常光照射下での電流応答を示す。SmB 相では 9 μm の厚さの ITO セ

ルに 50V 印加した場合、約 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の光電流が得られたのに対し、SmA 相、等方相では非常に小さな光電流しか得られなかった。また、SmB 相での電流値の応答は非常にシャープであり、可視光を繰り返し照射しても、光電流や立ち上がり特性の再現性は良好であった。また、電流電圧特性はほぼオーミックな特性を示した。また、 C_{70} を添加しない 8-PNP-O12 では、光吸収係数の大きな励起光を照射した場合、電極界面でのキャリア再結合によると思われる光電流の整流性が観測される(整流比 3:1)のに対し、 C_{70} を添加した試料では、正バイアス側と負バイアス側でほぼ同じ大きさの光電流が得られた。これは、バルク中をホールも電子も効率的に生成し、輸送されていることを示唆している。

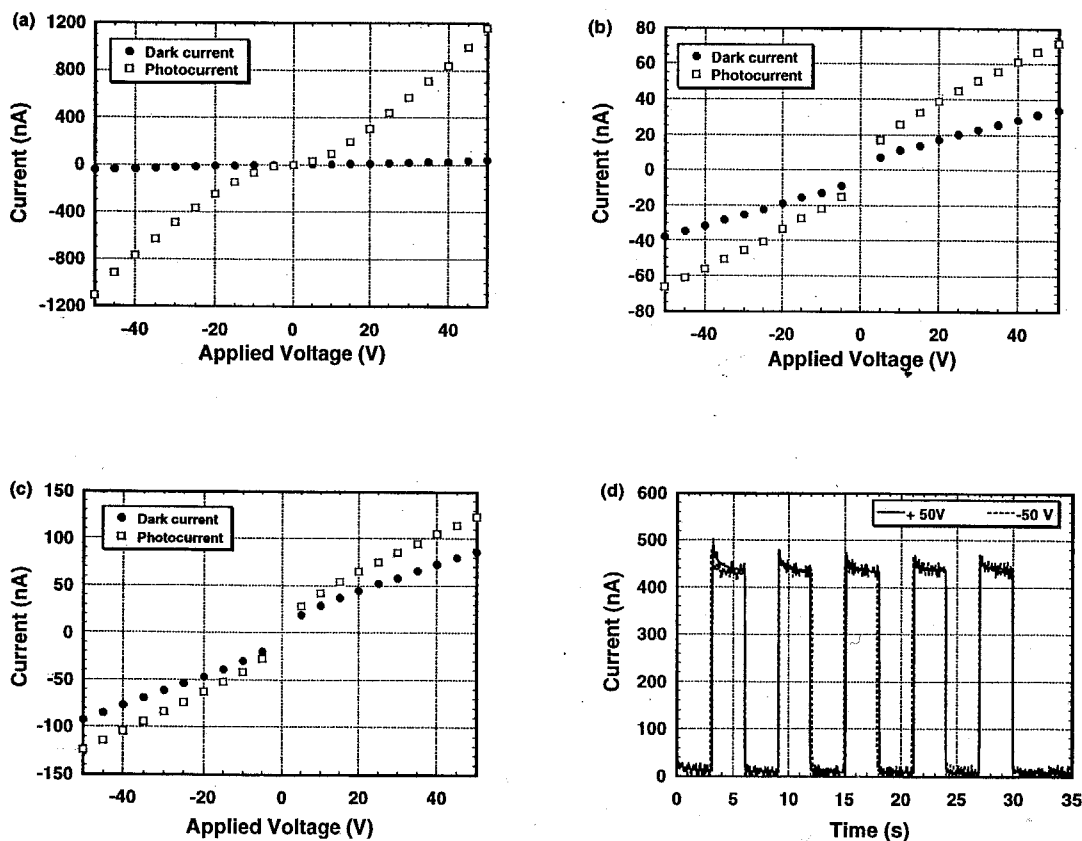


Fig. 6-6 I-V characteristics of C_{70} -doped 8-PNP-O12. (a) SmB phase (90°C) (b) SmA phase (110°C) (c) isotropic phase (130°C). (d) Current response to steady state light illumination. Sample thickness was $9 \mu\text{m}$, electrode area 1cm^2 , wavelength 450nm , light intensity $5.8 \text{mW}/\text{cm}^2$.

光電流スペクトルの測定に際しては、十分な光強度を得やすい干渉フィルターを用いて単色光を取り出した。

得られた光電流スペクトルは、Fig. 6-7 に示すように、同じ試料の紫外-可視

吸収スペクトルとほぼ一致しており、可視域にブロードな裾が見られ、波長 480 nm 付近から立ち上がった。この結果は可視光励起の場合の光電流の起源が C_{70} 分子の光励起に由来していることを示している。

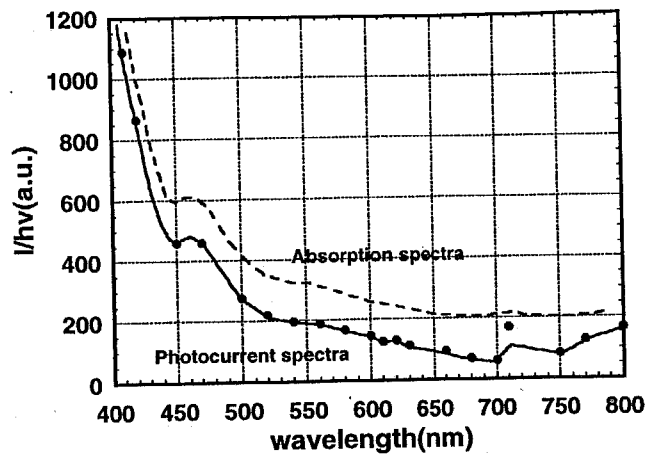


Fig. 6-7 Photocurrent spectra of C_{70} -doped 8-PNP-O12 in SmB phase at 90°C . Sample thickness was $9\ \mu\text{m}$, electrode area $1\ \text{cm}^2$.

また、Fig. 6-8に示すように、SmB相においては光電流は測定した $0.25\sim 2.5\ \text{mW}/\text{cm}^2$ の一桁以上の領域にわたり、照射光強度にほぼ比例した。この結果は光強度がそれほど強くないため、励起状態にある C_{70} 分子の濃度が比較的低いため、exciton-exciton相互作用が無視でき、励起された C_{70} 分子から一つのキャリアが生成していることを示唆している。

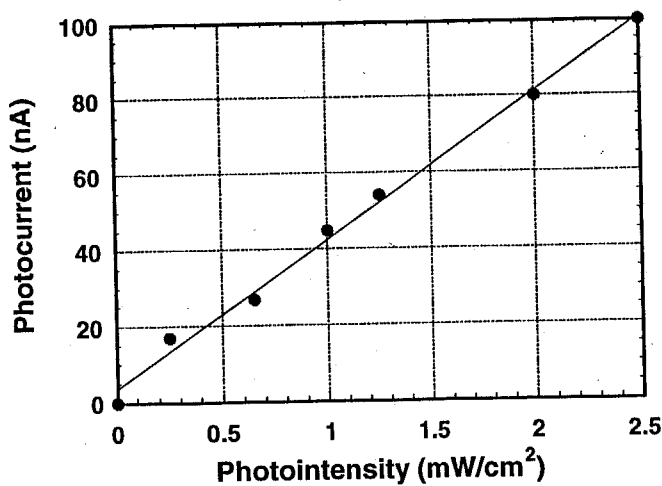


Fig. 6-8 Photocurrent as a function of light intensity in SmB phase (90°C). Sample thickness was $9\ \mu\text{m}$, electrode area $0.16\ \text{cm}^2$.

以上の結果から、8-PNP-O12 に C_{70} を添加することにより、SmB 相においては分光感度を可視域に広げることができた。得られた光電流の応答は非常にシャープで、正負両バイアスの場合に同程度の光電流が得られたことから、SmB 相においては正負両電荷が効率的に輸送されていることが示唆された。

1-8 TOF 法によるキャリア輸送特性と応答速度の評価

前述のように、定常光電流の測定から、SmB 相では C_{70} の励起に基づく光電流が得られ、正負両電荷が効率的に輸送されていることが示唆された。そこで、次に、 C_{70} のキャリア輸送特性に与える効果と光センサとしての応答速度について評価した。応答速度の評価に関して重要なのは transit time のみならず、transit time の後の過渡光電流の減衰速度である。そこで、TOF 法による過渡光電流の測定からキャリアの輸送特性とキャリア移動度と光電流の減衰特性を評価した。励起光としてローダミン 6G(発振波長 590 nm)を色素とする N_2 -dye パルスレーザーを用いた。

1. 等方相と SmA 相での過渡光電流波形

等方相、SmA 相では電荷輸送を反映した明確なシグナルを得ることはできなかった。定常光電流測定の際にも等方相、SmA 相では大きな光電流を得ることができなかったが、過渡光電流測定でも同様の結果であり、キャリア輸送過程か、あるいは、キャリア生成過程が C_{70} のため、阻害されているものと考えられる。

2. SmB 相での過渡光電流波形

等方相、SmA 相とは異なり、SmB 相では正負両キャリアに対し、電荷輸送を反映した強いシグナルが得られた。 C_{70} を含まない 8-PNP-O12 を紫外光で励起した場合と異なり、正キャリアのシグナルと、負キャリアのシグナルはほぼ同じ強さであった。リニアプロットに明らかのように、若干の立ち上がりの遅れが見られるが、両対数プロットでは、transit time を示す kink point が明確に現れており、印加電界に対応してその位置がシフトしていることが分かる。

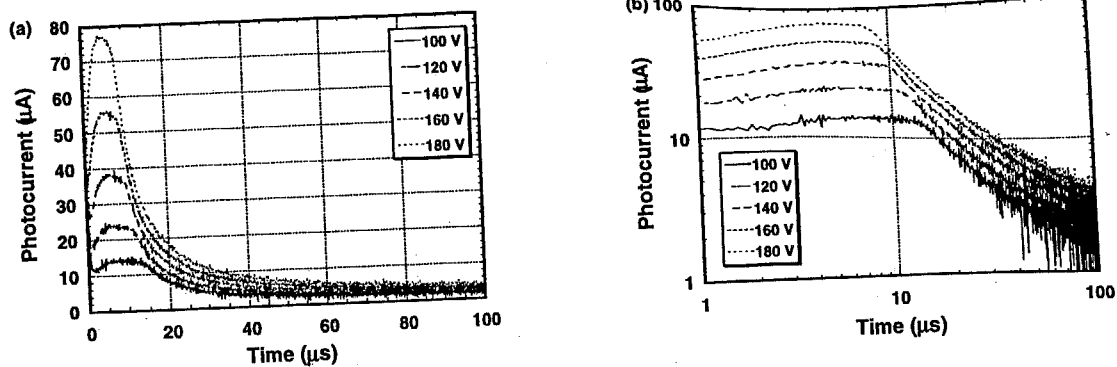


Fig. 6-9 Transient photocurrent curves for positive carriers in SmB phase (90 °C) of C₇₀-doped 8-PNP-O12 (1 wt%) when ITO electrodes were used. Sample thickness was 15 μm, illuminated area 1 cm², wavelength of excitation pulse 590 nm, and light intensity 10 μJ/pulse.

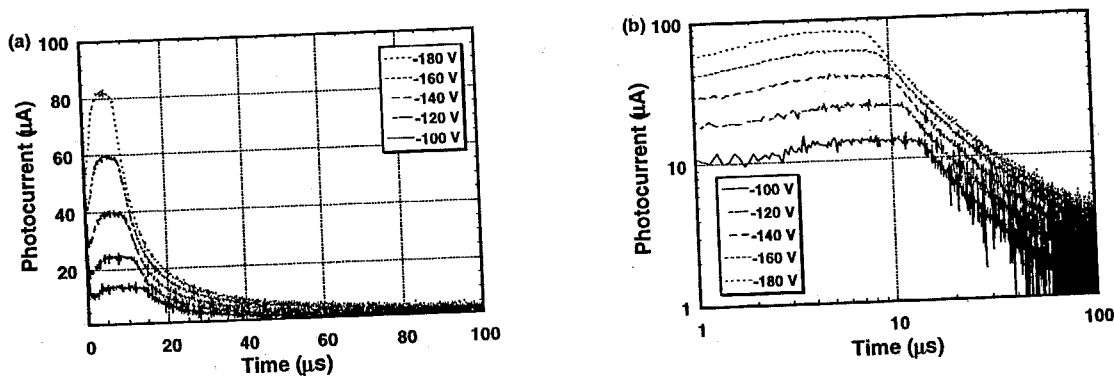


Fig. 6-10 Transient photocurrent curves for negative carriers in SmB phase (90 °C) of C₇₀-doped 8-PNP-O12 (1 wt%) when ITO electrodes were used. Sample thickness was 15 μm, illuminated area 1 cm², wavelength of excitation pulse 590 nm, and light intensity 10 μJ/pulse.

立ち上がりの遅れは、前述のように ITO 電極を用いた場合には若干現れるが、Al 電極を用いた場合には立ち上がりの遅れは見られなかった。紫外光(波長 337nm)で励起した場合には、C₇₀ を添加しない試料の場合と同様に立ち上がりの遅れが見られたが、可視光励起の場合よりも、立ち上がりの後れが顕著であった。立ち上がりの後れは第 3 章で議論したように、ITO 電極表面の局在準位による光生成キャリアの捕捉-放出過程を反映しているものと考えられる。紫外光励起の場合には光の浸透深さが浅いため、電極界面の影響をより顕著に受けるのに対し、可視光励起の場合には浸

透深さが深くなり、電極界面の局在準位の影響を受けずに輸送されるキャリアの割合が増大するものと考えられる。

得られた transit time から移動度を求めるため、縦軸に $1/\text{transit time}$ を、横軸に V/d^2 取ってプロットすると、Fig. 6-11 のようになった。正負両電荷共に、各測定点は原点を通る直線の上に乗っていることから、正負両電荷の移動度は電圧に依存しないことがわかる。さらに、正負両電荷の移動度はほぼ等しく、 $1.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。この値は、 C_{70} を含まない 8-PNP-O12 の SmB 相での値にほぼ等しく、 C_{70} を添加したことが正負両キャリアの移動度にほとんど影響を与えていないことがわかる。この結果は試料を紫外光(波長 337 nm)で照射した場合も同じで、移動度は C_{70} を添加しない場合に比べてほとんど変化がみられなかった。

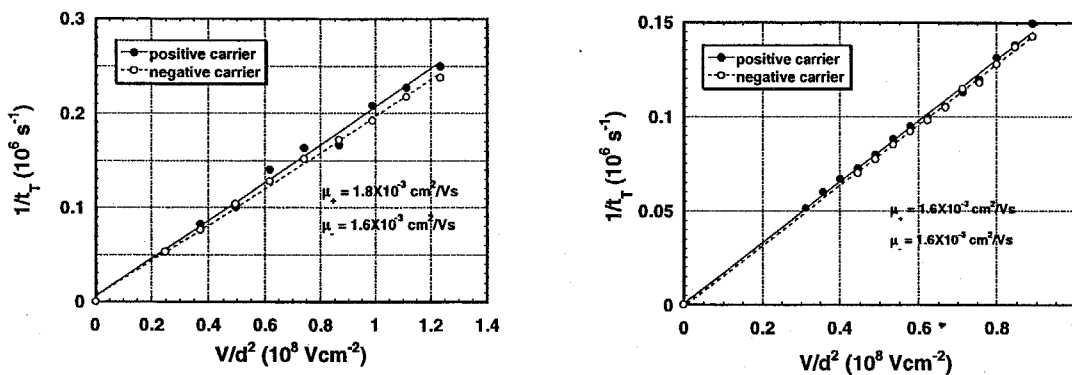


Fig. 6-11 $1/\text{transit time}$ as a function of V/d^2 . Sample thickness was $15 \mu\text{m}$, illuminated area 1 cm^2 . (a) wavelength of excitation light was 590 nm . (b) wavelength of excitation light was 337 nm .

過渡光電流波形の積分値から光生成キャリア数を見積もり、光照射強度を基にキャリア生成効率を見積もると、 $1/1000$ 程度であり、分子分散ポリマー中での値に比べると非常に低い。本系ではキャリアの輸送は非常に円滑に進行しているようであったが、キャリアの生成過程には検討の余地がある。

3. 電荷輸送の分散性の評価

過渡光電流測定の結果から SmB 相においては、 C_{70} の存在は正負両キャリアの輸送にほとんど影響を与えていないということがわかった。しかし、デバイスとしての応答速度を決定するのは移動度だけではない。 transit time の後の過渡光電流の減衰速度、すなわち、電荷輸送の分散性も非常に重要な要因である。フォトセンサーとしての応答速度を議論するためには、 C_{70} を添加した試料の過渡光電流の減衰速度を

議論する必要がある。

Fig. 6-12 において、 C_{70} を添加した試料を可視光($\lambda = 590 \text{ nm}$)で励起した場合の過渡光電流波形と C_{70} を添加しない試料を紫外光($\lambda = 337 \text{ nm}$)で励起した場合の過渡光電流波形とを比較した。SmB 相においては、正電荷に対しては、tail の部分に若干の差異が見られるものの、基本的には、正負両電荷に対して、 C_{70} の存在は、移動度のみならず、過渡光電流の減衰速度にもほとんど影響を与えていない。このことから、 C_{70} は、SmB 相ではキャリアの生成にのみ寄与し、正電荷に対しては、負電荷に対しては浅いトラップとしても作用せず、深い準位の形成やホッピングサイトの揺らぎの増大にも影響を与えておらず、理想的な色素増感が進行している事がわかる。

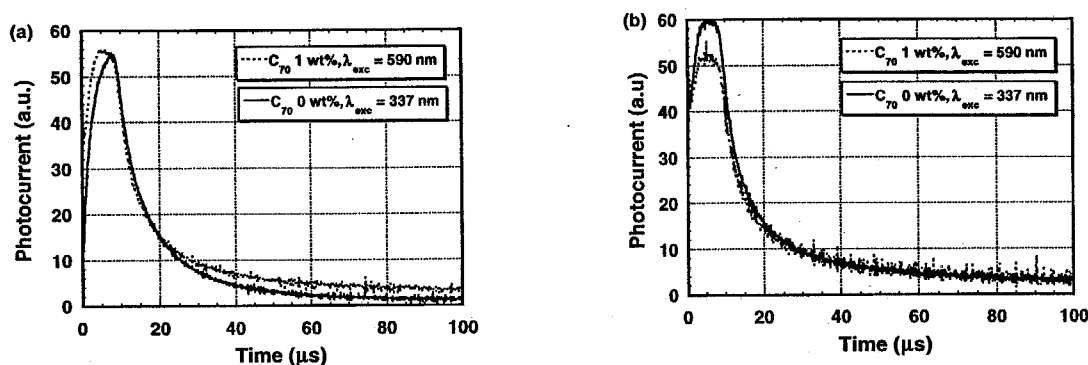


Fig. 6-12 Comparison between transient photocurrents in C_{70} -doped sample excited by visible pulse ($\lambda = 590 \text{ nm}$) and non-doped sample excited by UV pulse ($\lambda = 337 \text{ nm}$). Sample cell consisted of ITO evaporated glass plates, whose thickness was $15 \mu\text{m}$.

前述したように、気相中でのイオン化ポテンシャル、電子親和力の値から、 C_{70} の LUMO のエネルギー準位は 8-PNP-O12 よりも下にあり、 C_{70} の HOMO は 8-PNP-O12 の HOMO と同じか、上にあるものと考えられる。従って、分子軌道のエネルギーレベルだけを考えれば、電荷生成は起こりにくく、逆にキャリアの捕捉過程が優勢になるはずである。にもかかわらず、本系では、 C_{70} がキャリアをトラップすることなく分光増感を実現できている。

現段階では、このような「理想的な」色素増感が進行する理由は明らかではない。しかし、一つの可能性として、次のように考えられる。

SmB 相では明確な分子の層状構造が形成されており、層の中心部では液晶分子の芳香環コア部分が hexagonal にパッキングしている。それに対して、層の両側はアルキル鎖からなる液体的な領域である。フラーレンは歪んだ sp^2 混成軌道よりなるため、分子内の二重結合同士の共役は不十分である。そのため、フラーレンは芳香族化合物よりも、むしろ polyene に似た化学的性質を示す。そのため、Fig. 6-14 のよう

に、構造が rigid なスメクティック層の中心部よりは、層と層との間の液体的な領域に accumulation されているものと考えられる。この仮定が正しいとすると、液晶分子の π 分子軌道と C_{70} の分子軌道との相互作用は小さくなる。層間距離(36 Å)に比べて、層内の隣接分子間距離(4.6 Å) は極めて小さいため、これにより、励起された C_{70} 分子から液晶分子のコアへの電子移動の確率は小さいものの、一度電子移動が起こるとキャリアは再び C_{70} にトラップされる事なく、層内を高速に輸送され、対向電極へ到達できる。キャリアが C_{70} にトラップされないこと、分子分散ポリマー中に比べて C_{70} のキャリアの生成効率が低いことを同時に説明できることになる。

SmA 相、構造の disorder が大きくなるため、 C_{70} 分子の一部が層の中心部まで侵入できることになる。そのため、キャリアの捕捉過程が優勢となり、光電流が大幅に小さくなるもこともうまく説明できる。等方相ではその傾向が更に顕著となり、光電流の値は更に小さくなるものと考えられる。

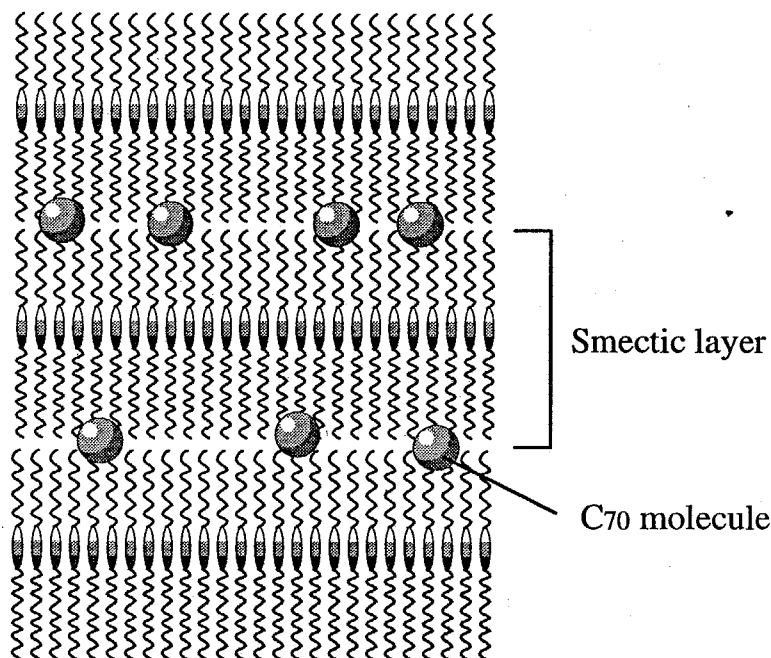


Fig. 6-14 Accumulation of C_{70} molecules between smectic layers in SmB phase

この仮説は各相での蛍光消光の測定からも支持される。励起光として水銀ランプの 358 nm の輝線を用いた場合に、SmB 相では、 C_{70} を添加した 8-PNP-O12 においても、8-PNP-O12 からの強い蛍光が見られ、その蛍光強度は C_{70} 濃度が 1 wt% 以下では C_{70} 濃度にはほとんど依存しない。それに対して、SmA 相、等方相では、8-PNP-O12 からの蛍光が C_{70} によって消光されており、この消光特性は蛍光強度の C_{70} 濃度に対して依存する。この結果は、等方相、SmA 相では C_{70} と 8-PNP-O12 の励起分子との相互作用が強いのに対し、SmB 相ではこの相互作用が小さくなっているこ

とを示している。

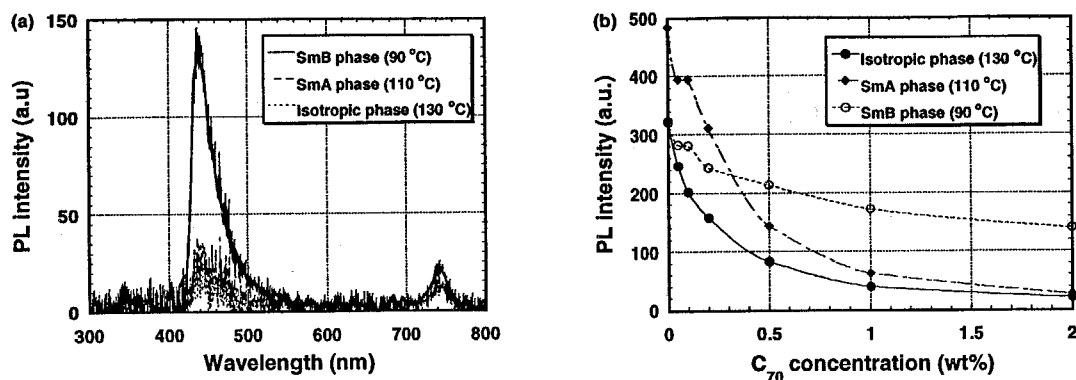


Fig. 6-15 Luminescence quenching by C₇₀ in 8-PNP-O12. (a) photoluminescence spectra in isotropic, SmA, and SmB phases. (b) PL intensity as a function of C₇₀ concentration. Excitation light was an emission at 356 nm from high pressure Hg lamp.

このようなスメクティック相の層間に異種分子が集積されるマイクロな相分離は、実際に SmC*相-ポリマー複合系で知られている⁹⁾。また、モンテカルロシミュレーションから球状分子と棒状分子からなる系の SmA 相でこのような相分離が起こりうるという指摘もある¹⁰⁾。より明確な結論を得るためには更に検討を加える必要がある。

1-9 バルクキャリア生成の場合の応答速度の評価

以上、検討してきたように、SmB相においては C₇₀を用いることにより、正負両キャリアの生成が円滑に進行し、しかも、輸送過程では正負両電荷の輸送がまったく阻害されず、応答速度がほとんど損なわれないという理想的な色素増感が実現されていることが示された。この結果は色素分子のキャリア捕捉による空間電荷の形成が全く起こっていないことを示している。従って、バルク全体でキャリアを生成した場合にも正負両電荷が円滑に輸送され、応答速度は損なわれないものと期待できる。

単層型の液晶セルを実際に光センサーとして用いる場合には低電圧で駆動できたほうが都合がよいため、セル厚を薄くする必要がある。定常光電流測定の結果から、5 mW/cm²程度の強さの可視光を照射した時に、数十ボルト程度の電圧で駆動するためにはセルの厚さを 1~2 μm 程度にする必要がある。しかし、C₇₀の可視域での吸光係数は必ずしも大きくはなく、その浸透深さは、波長 590 nm 付近で 3 μm 程度である。従って、本系を実用的なフォトセンサーとして使用する場合には液晶セルのバルク全体でキャリアが生成する条件下で使用するようになる。

そこで、本系の実用的なデバイスとしての可能性を明らかにするため、可視光の試料に対する浸透深さよりも薄い試料を作成し、その光照射に対する光電流の応答性を TOF 法により評価した。

厚さ $2\ \mu\text{m}$ の ITO/ITO セルを作成し、SmB 相(90°C)において、波長 $590\ \text{nm}$ のパルス光(パルス幅 $600\ \text{ps}$)を照射した時の過渡光電流を測定した。

Fig. 6-16 に示すように、照射側電極を正にバイアスした場合にも、負にバイアスした場合にも、大きな過渡光電流が得られる。その電流は光照射後、 $1\ \mu\text{s}$ 以下の間に急速に立ち上がり、また同様に、急速に減衰し、 $3\sim 4\ \mu\text{s}$ 後にはほぼベースラインに戻ることがわかる。この結果は、バルク全体で光吸収、およびキャリア生成が進行する場合でも、 μs オーダーの光応答性が実現できることを示している。

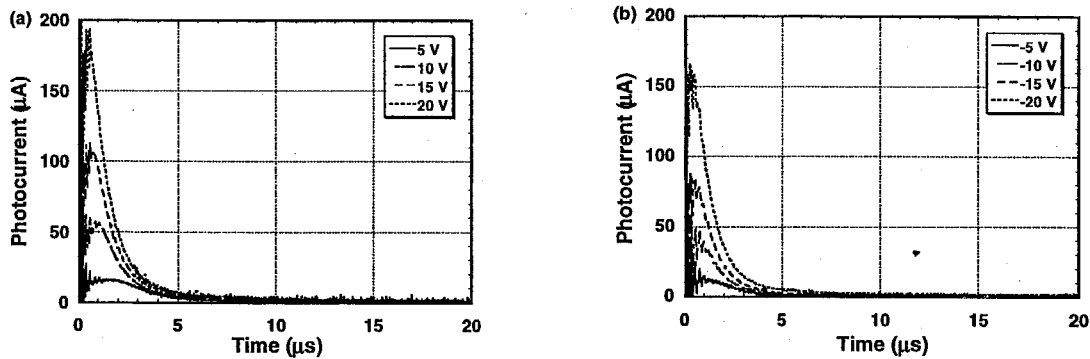


Fig. 6-16 Transient photocurrent in thin LC cell containing C_{70} -doped 8-PNP-O12 (1 wt%) at 90°C (SmB phase). (a) in forward bias (b) in reversed bias. The cell thickness was $2\ \mu\text{m}$, and pulse intensity whose wavelength was $590\ \text{nm}$, was $4\ \mu\text{J/puls}$.

以上の検討から、キャリア輸送に関する限り、 C_{70} を添加した液晶性半導体が高速応答の光センサーの材料として極めて有望であることが明らかになった。

1-10 本系の問題点

本系は、応答速度に関しては、従来の有機電荷輸送材料を約 3 桁上回る μs オーダーの高速応答が可能であり、従来は困難であった大面積の高速光センサーを実現できる可能性があるという事を明らかにしてきた。しかし、現段階での大きな問題点としては、1. 低感度。たとえば、本系をファックス等の読み取り機に用いようとした場合に、実用レベルで必要とされる電流密度 $1\ \mu\text{A}$ を得るには、数 mW/cm^2 以上の強

度の可視光を照射する必要がある。本系では、キャリアの輸送は非常に円滑に進行しているが、その反面、キャリアの生成効率は、C₇₀を用いている割には非常に低い。キャリアの生成効率を上げるか、C₇₀の濃度を増大させる工夫が必要である。2. フラーレン分子の凝集。フルーレン分子の 8-PNP-O12 に対する溶解性は決して高くはなく、1 wt%以上の濃度では液晶に溶解しない。また、1 wt%以下の濃度であっても、温度を変化させたり、長時間光を照射したりするとフルーレンの凝集が起こり、光電流の急激な低下が見られた。フルーレンの濃度を高くできないという問題は、センサーの光の吸収効率を上げる事ができないという事にもつながる。

これらの問題を解決する一つの方法はフルーレンに化学修飾を施して溶解性を増大させる事であろう。溶解性が上がれば1. 感度も向上し、2. フルーレン分子の凝集も押さえられるものと期待される。

2. 色素添加した液晶性半導体からの電界発光

近年、液晶ディスプレイに変わる薄型大面積ディスプレイの一つとして電界発光素子 (EL 素子) が注目を集めている。特に、電荷輸送層や発光層に有機材料を用いた有機電界発光素子は、低コスト、大面積適用性、発光波長の選択の自由度、高効率、高発光輝度、低電圧駆動といった利点を持ち、広範に研究が進められている。耐久性、発光効率などの面でまだ多くの問題を抱えているとはいえ、近年、実用化が始まるなど、研究の流れは、EL 素子のディスプレイとしての高品位化(フルカラー表示¹¹⁾、注入障壁などの界面の問題¹²⁾、長寿命化¹³⁾に加えて、ただ単に発光するだけでなく、それ以外の付加価値(偏光発光、レーザー発振等)を持つ高機能素子の開発に移行して行くものと予測される。

2-1 電界発光素子の原理と液晶材料を用いる意義

有機物中で電荷発光の観測は 1963 年のアントラセンの単結晶に強電電界を印加した際に、青色の発光が観測されたことに始まる¹⁴⁾。この結果は有機物であっても電子とホールを効率よく注入し、バルクで再結合させる事ができれば電界によって発光させる事が可能であるという事を示していた。その後、いくつかのグループによって、有機物を用いた電界発光が検討されたが、電荷注入が効率的に進行しないなどの問題のため、発光輝度は実用レベルに至らなかった。状況が一変したのは 1987 年の Kodak 社の Tang らが積層型の EL 素子を発表した時である¹⁵⁾。これをきっかけとして、次世代の大面積薄型ディスプレイの有力な候補として、広範な研究が開始された。その後十年で、発光輝度、耐久性などが大幅に改善され、1998 年現在、一部が製品

化され、市場に出回るまでになった。

・単層型

有機層を二枚の電極で挟んだ構造。電極面からホールと電子が注入され、内部で再結合する事により発光する。有機層にホールと電子が効率的に注入できる事、有機層中でホールと電子が効率的に輸送される事、ホールと電子が効率的に再結合して蛍光を発する事が必要である。発光を効率的に行うため、ホールと電子の再結合中心として色素を添加する事もある。単一物質でこのような条件を満たす材料は非常に限られているので、n型、p型の材料を用いる事によりその改善が期待できるので、次に示す積層型のデバイスが用いられる。

・積層型¹⁵⁾

ホール輸送層、発光層、電子輸送層からなる有機層を二枚の電極で挟んだ構造を有する。一方の電極からホール輸送層へホールが、もう一方の電極から電子輸送層へ電子が注入され、両キャリアはそれぞれの層を輸送された後、発光層中で再結合し、発光する。ホールの輸送、電子の輸送、発光の3過程を3層で分担するため、材料の選択、設計の幅が大幅に広がるのみならず、接合の効果を利用できるため、素子の性能を向上させる事ができる。

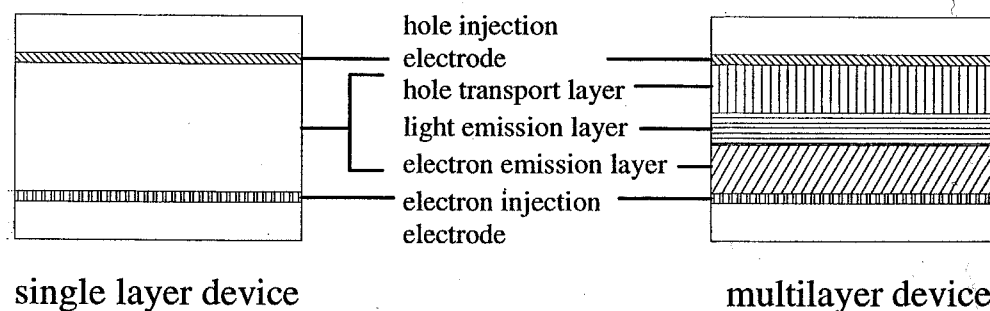


Fig. 6-18 Typical EL device structure: single layer type and multilayer type

現在一般に用いられている EL 素子は、ホール輸送層、発光層、電子輸送層、からなる積層型である。このような構造の素子が用いられている背景には、実際のところ、実用的に使用できる有機アモルファス電荷輸送材料のほとんどが電子、あるいは、ホールの一方しか輸送できないという問題に起因する。しかし、本系においてはホールと電子が効率よく輸送されるので、電極から液晶層への電荷注入が効率よく進行し、バルクで効率よく再結合すれば、複雑な積層構造を必要としない、単層型の電界発光素子が実現できるものと期待される。また、移動度が従来の電荷輸送材料に比

べて2~3桁高いので、電極からのキャリア注入の改善や電流密度の向上が期待できる。さらに、液晶相での分子配向のため、偏光発光の実現が期待される。

本系をEL素子に適用した場合の利点を列挙すると次のようになる。

1. 移動度が大きいので、大量の電流が流せる。
2. ホールも電子も輸送されるので、積層構造を必要とせず、単純な単層型デバイスを作製する事ができる。
3. 分子が配向しているため、偏光発光が可能である。

そこで、第4章、第5章で議論した液晶性半導体8-PNP-O12を用いた単層型電界発光素子の検討を行った。

2-2 素子構造

前述した理由により、単層型の素子の作製を検討した。液晶材料に色素を添加し、電極から注入されたホールと電子を効率的に再結合させて発光させるため、再結核中心として、色素を添加した。液晶材料としては、高移動度で、両極性の輸送を示す8-PNP-O12を、色素として、クマリン540を用いた。色素の選択に際しては、イオン伝導を引き起こす可能性のあるイオン性の色素を避け、電氣的に中性の色素を用いた。

試料の作製法は通常の積層型電界発光素子に比べれば極めて単純で、通常の液晶セルを作製する場合と同様に、色素を添加した液晶材料をホットステージ上で加熱して等方相間で加熱し、二枚のITO電極基板からなるセルに注入して作製した。試料の厚さは2 μm で、厚さが0.1 μm 以下である通常の電界発光素子に比べて一桁~二桁厚い。しかし、液晶セルとしては薄い部類に属する。

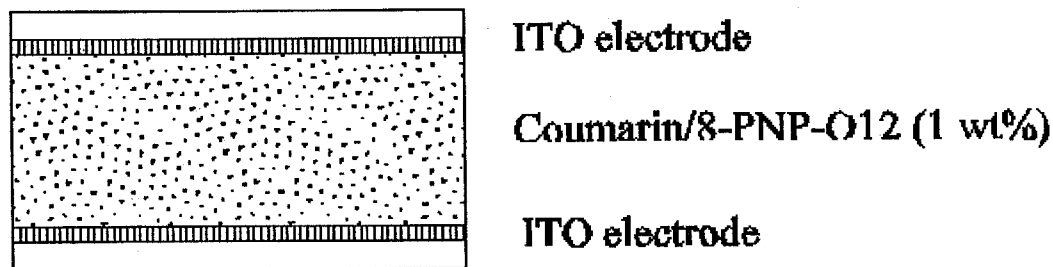


Fig. 6-19 Sample structure of EL device based on dye-doped liquid crystalline semiconductors.

2-3 電流電圧特性、発光特性

Coumarine540 を添加した液晶セルに電圧を印加すると、等方相、SmA 相、SmB 相で緑色の発光が見られた。Fig. 6-20 に示すように、EL スペクトルはクマリンの蛍光スペクトルにほぼ一致しており、波長 510 nm に極大値を持つ。8-PNP-O12 の発光は波長 420 nm 付近にあるので、電界発光はクマリンの励起種からの発光であると考えられる。液晶分子からの発光は全く見られず、色素分子上でのみホールと電子が再結合しているものと考えられる。

また、液晶相においては、分子配向性に由来する偏光発光が観測され、Fig. 6-20 に示すように、その二色比は SmA 相で、5、SmB 相で 10 であり、オーダーパラメーターが大きくなるに従い、二色比が増大している事がわかる。液晶相での分子配向性により色素が配向するため偏光が得られるものと考えられる。

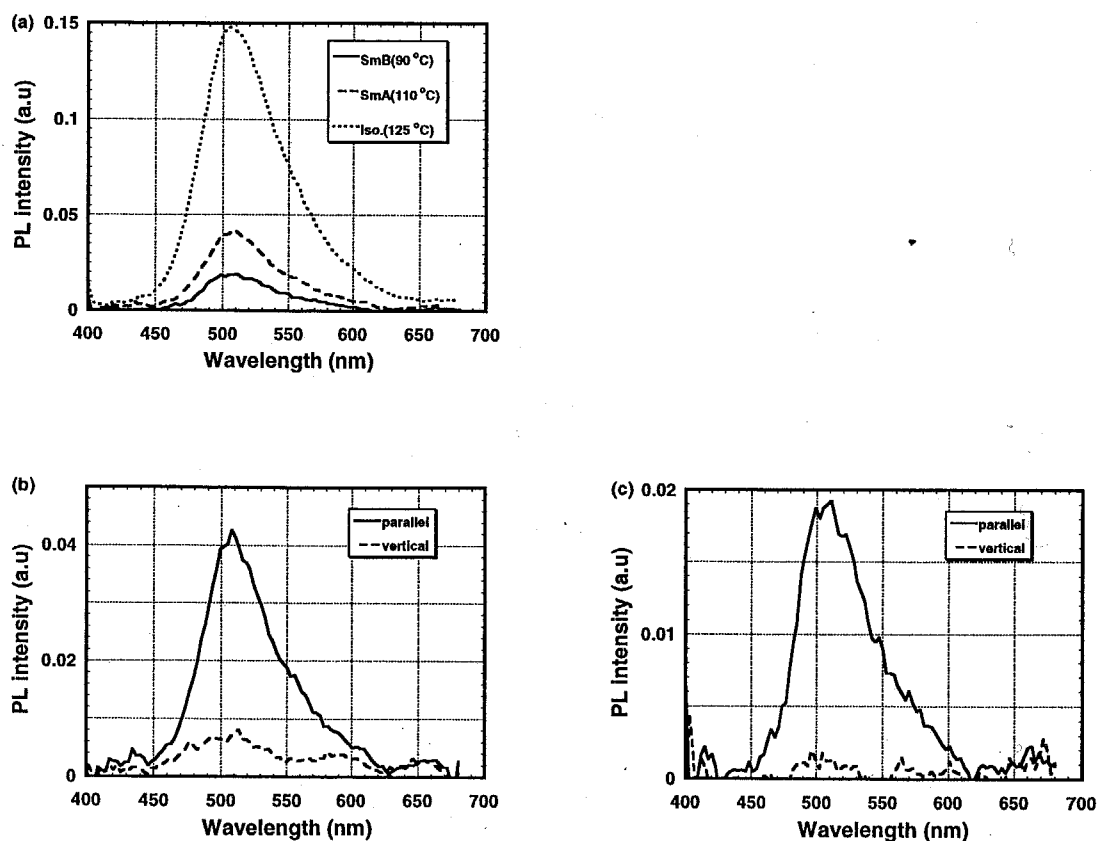


Fig. 6-20 Electroluminescence spectra, their dichromic ratio, and photoluminescence spectra in (a) photoluminescence spectra, (b) SmA phase (110 °C), and (c) SmB phase (90 °C). EL spectrum parallel and vertical to the polarizer are depicted in smectic phases ((b) and (c)). The sample thickness was 2 μm , and the applied voltage was 250 V.

電流電圧特性はいずれの相においても、通常の電界発光素子と同様の特性を示し、低電界側では電流が電界強度に比例し、高電界側で非線型形に立ち上がった。SmB相では Fig. 6-21 に示すように、電界強度が 0.8×10^6 V/cm 付近から電流が非線型に立ち上がり始め、その付近から発光が始まった。発光強度は電流値の増大に対応して、増加した。最大発光強度は暗室中で目視できる程度で、約 0.7 cd/cm^2 である。既に開発されている有機アモルファス半導体を用いた EL 素子に比べると高いとはいえなかった。しかし、輝度と電流値から見積もった発光効率は 0.4 % で、通常の有機 EL 素子に匹敵する値であった。この結果は電極から液晶層への電荷注入効率を上げる事ができれば発光輝度を向上させる事が可能である事を示している。

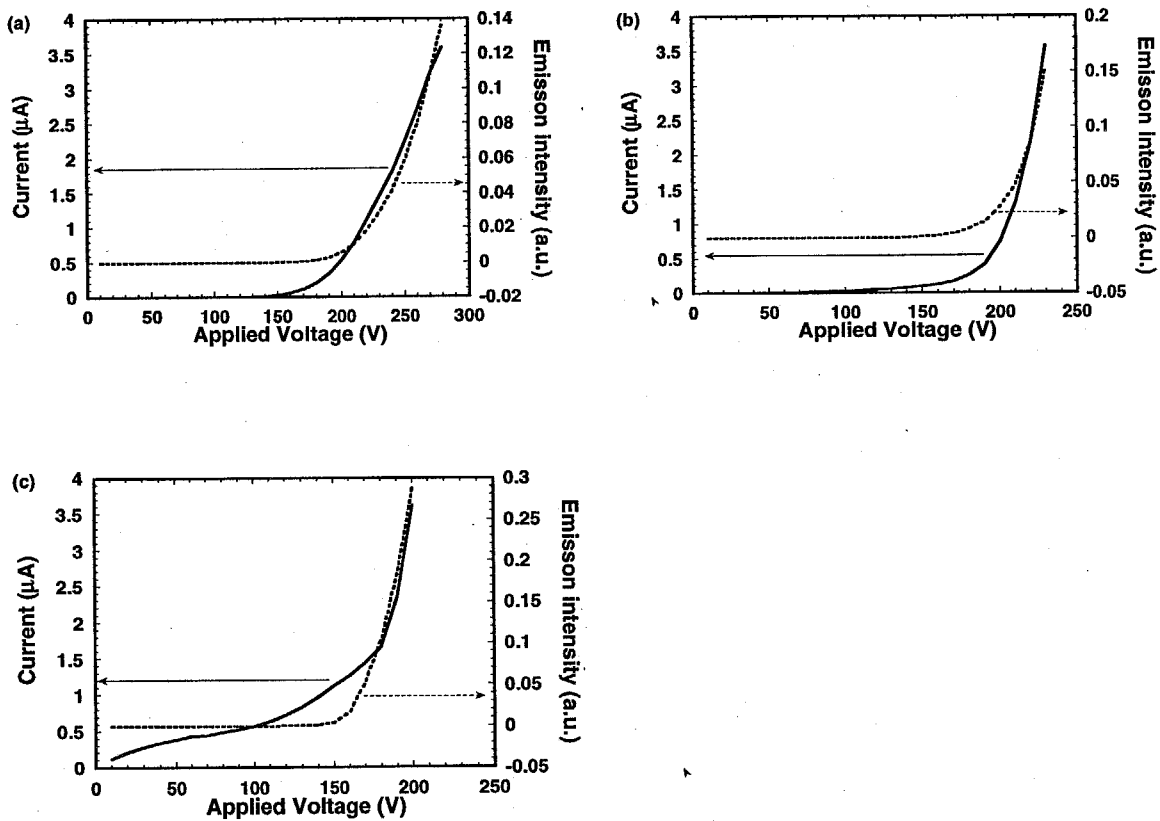


Fig. 6-21 (a) I-V characteristics and emission intensity as a function of applied field, of single layer-type EL cell based on dye-doped 8-PNP-O12. The cell thickness was $2 \mu\text{m}$, and electrode area 0.5 cm^2 . (a) SmB phase at 90°C (b) SmA phase at 110°C (c) isotropic phase at 130°C

以上述べたように、液晶性半導体を用いた単層型 EL 素子から、暗いながらも、目視できる程度の明るさの電界発光が得られた。これは、単一の材料でホール、電子量キャリアを輸送できるという本系の特色によるもので、従来のアモルファス電荷輸

送材料ではできなかった単層型の電界発光素子を液晶性半導体を用いる事により実現できる可能性が示された。また、得られた電界発光は良好な偏光特性を示した。これは液晶相で分子が配向している事によるもので、液晶性半導体を用いる事により、従来の等方的なアモルファス半導体では実現できなかった高次の機能を、電界発光素子に付与する事ができた。

2-4 発光機構

本系のエネルギーダイアグラムを図示すると Fig. 6-22 のようになる。色素、および、液晶材料のイオン化ポテンシャル、吸収極大波長から、液晶材料と色素の HOMO と LUMO の位置を見積もると、クマリン 540 の HOMO は 8-PNP-O12 の HOMO とほぼ同じ位置にあるのに対し、LUMO は 8-PNP-O12 の LUMO よりも 0.5 eV 低エネルギー側に位置する。従って、クマリン 540 はホールの輸送には影響を与えず、電子を効率的にトラップするものと考えられる。従って、発光は、まず、電子が色素に捕捉され、生じた色素のアニオンラジカルがホールと再結合する事により発光しているものと考えられる。

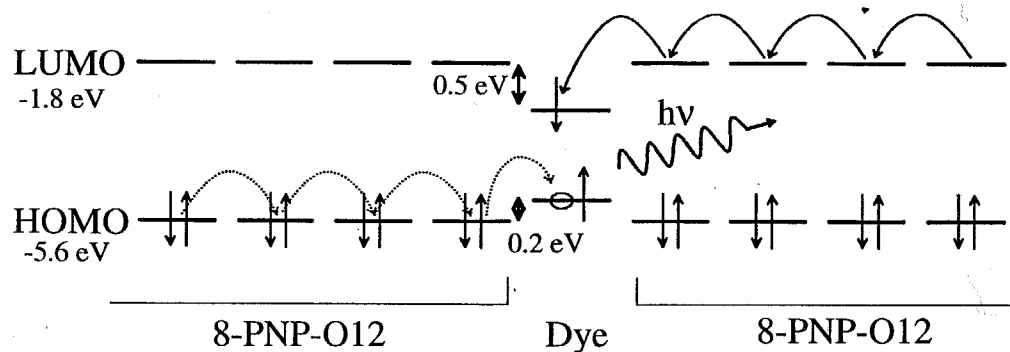


Fig. 6-22 Energy diagram of coumarin 540-doped 8-PNP-O12

2-5 本系の問題点

以上議論したように、色素を添加した液晶性半導体からの電界発光を観測する事ができ、しかも、液晶相で、その発光が直線偏光である事を確認した。しかし、この結果はあくまでも、原理の確認のための基礎的な検討に過ぎない。本系を実用レベルにまで高め、液晶材料を用いる事の強みを明らかにするには多くのハードルを越える必要がある。本系の主要な問題点としては、

1. 発光輝度が低い、
2. 発光のための閾値電界が高い、
3. 安定性

といった事が挙げられる。この原因としては、電極からバルクへの電荷注入が円滑に進行しないため、電荷注入密度を上げる事ができない、本系の試料厚さが、通常のポリマーや蒸着膜を用いた EL 素子(多くの場合、数十~数百 nm)に比べて、非常に厚く(2 μm)、そのため、数百 V の高電圧を印加する必要がある、といった事が考えられる。電極からの電荷注入に関しては、電極材料を最適化する必要がある。ただし、8-PNP-O12 および、その誘導体は、通常のホール輸送材料に比べて低い位置に HOMO を、高い位置に LUMO を持つため、通常の金属電極を用いる限りは注入効率を向上させるのは容易ではないと予測される。電極からの注入が容易な、イオン化ポテンシャルが小さく、電子親和力が大きい液晶性半導体を開発するか、電極表面に何らかの修飾を加えて局在準位を介した電荷注入を検討する必要があると思われる。また、試料の厚さに関しては、本系を通常の液晶のように、セルに封入して使用する限りは、試料の厚さを 1 μm 以下にするのは容易ではないと考えられる。液晶性半導体を高分子化し、薄膜化容易な液晶性高分子半導体にするか、電極表面を微細加工するなどのデバイス構造を工夫する必要がある。

3. 第6章の総括

第1節では、色素として C₇₀ を用いた液晶性半導体の分光増感を検討した。その結果、SmB 相において、可視光照射時に、C₇₀ 分子の励起に由来する良好な光伝導性を観測する事ができた。TOF 法による移動度の測定から、SmB 相では C₇₀ はキャリア生成に関与するのみで、キャリアのトラップとしては働かず、正負両キャリアの移動度、および、輸送の分散性は色素の添加によって全く影響を受けていない事を明らかにした。厚さ 2 μm のセルを用いて TOF 法を用いた過渡光電流の測定により、応答速度を評価したところ、20 V 印加時に 5 μs の応答速度を示し、従来の有機半導体では困難であった ms オーダーの応答速度を示す高速応答光センサーが作製できる可能性を実証した。

第2節では、色素を添加した液晶性半導体を用いた単層型の電界発光素子の検討を行った。その結果、等方相、SmA 相、SmB 相において、発光色素としてクマリン 540 を添加した液晶性半導体 8-PNP-O12 からの電界発光を観測する事ができた。SmB 相での発光閾値電圧は 250 V、最大発光輝度は 0.7 cd/m^2 であった。特に、スメクティック層では偏光発光が見られ、SmB 相では二色比が 10 に達する。液晶材料を

利用した新しい偏光発光デバイスの可能性を示す事ができた。現状では発光輝度は通常のアモルファス有機半導体を用いた EL 素子に比べると低いものの、発光効率は 0.4% で、通常の EL 素子に匹敵する値を示しており、電極から液晶層への電荷注入を効率化できれば、発光輝度を向上できるものと期待できる。

Ref

1)

2)

3)

4)

5)

6)

7)

8)

9)

1

1

1

1

References of the 6th chapter

- 1) P. M. Borsenberger and D. S. Weiss, *Organic Photoconductors for Imaging System* (Marcel Dekker, Inc., New York, 1993).
- 2) J. Hanna, *New Functional Materials Vol. C*, 189 (Elsevier, New York, 1993)
- 3) K. Meier, *Spectral Sensitization* (Focal Press, New York, 1968).
- 4) Y. Wang, *Nature*, **356**, 585 (1992).
- 5) P. Wurtz, *J. Appl. Phys.*, **70**, 6647 (1991).
- 6) W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, *Nature*, **347**, 354 (1990).
- 7) R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.*, **25**, 127 (1992).
- 8) K. Yoshino, T. Akashi, K. Yoshimoto, S. Morita, T. Kawai, and A. Zakhidov, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L127 (1995).
- 9) C. A. Guymon, E. N. Hoggan, N. A. Clark, T. P. Rieker, D. M. Walba, and C. N. Bowman, *Science*, **275**, 57 (1997).
- 10) T. Koda, M. Numajiri, and S. Ikeda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **65**, 3551 (1996).
- 11) C. Hosokawa, M. Eida, M. Matsuura, K. Fukuoka, H. Nakamura, and T. Kusumoto, *Synth. Met.*, **91**, 3 (1997).
- 12) K. Seki, E. Ito, and H. Ishii, *Synth. Met.*, **91**, 137 (1997).
- 13) L. M. Do, K. H. Choi, H. M. Lee, D. H. Hwang, S. D. Jang, H. K. Shim, and T. Zyang, *Synth. Met.*, **91**, 121 (1997).
- 14) M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnante, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2042 (1963).
- 15) C. W. Tang and S. A. van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).

第7章 総括と展望

1. 総括

本論文は、有機半導体の新しいカテゴリーとして、液晶性半導体を提案し、その分子設計、基礎物性、電気伝導過程の特色、デバイス応用への基礎検討について述べたものである。本章では、これまで各章で述べてきた内容を概観、総括する。

第1章では、序論として、本研究で取り扱う液晶性半導体の有機半導体における位置づけ、予測される物性、デバイス応用について考察し、あわせて、これまでの液晶材料の電子物性に関する議論を概観し、新材料への期待と位置づけについて述べた。

第2章においては、本研究で用いた材料の分子構造評価法、物質形態、光学特性、電気特性などの評価法について述べた。

第3章においては、2-Phenylbenzothiazole系液晶性半導体の分子設計、基礎物性について述べた。液晶性半導体を設計するに当たり、電子写真感光体として用いられている電荷輸送材料のうち、比較的単純で直線性がよいものを液晶化するというアプローチを取った。ホール輸送性の液晶性半導体の設計を考え、比較的イオン化ポテンシャルが小さい2-phenylbenzothiazoleに注目し、4'位にalkoxyl基を、6位にalkylthio基を導入した。その結果、得られた化合物、2-(4'-alkyloxyphenyl)-6-dodecylthiobenzothiazoleは100°C付近でスメクティック相を示す事がわかった。

物性測定は2-(4'-heptyloxyphenyl)-6-dodecylthiobenzothiazole (7O-PBT-O12)をモデル化合物として行った。この化合物は90°Cから100°Cの間でSmA相を示し、紫外域に吸収極大($\lambda_{\max} = 330 \text{ nm}$)を示した。SmA相で定常光照射下($\lambda = 356 \text{ nm}$ 、 $I = 3.6 \text{ mW/cm}^2$)良好な光伝導性($\sigma = 10^{-12} \text{ S/cm}$)を示した。電荷生成層としてSeを用いると、可視光($\lambda = 600 \text{ nm}$ 、 $I = 3 \text{ mW/cm}^2$)照射下でも、Se相から液晶相への電荷注入が進行し、良好な光伝導性を示すことを明らかにした。次に、TOF法により移動度、および電荷輸送特性を検討した。分子配向秩序を持たない等方相では正電荷、および、負電荷の輸送が進行し、その移動度は $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (130°C)であった。移動度は電荷強度、温度に依存し、イオン伝導が進行しているものと考えられる。それに対して、SmA相では速い正電荷の輸送が観測され、その移動度は電界強度、温度に依存せず、 $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。このような電荷輸送特性は有機アモルファス半導体よりも芳香族化合物の単結晶に近い。SmA相では、分子配向秩序により単結晶的な環境が実現されているため、電子伝導に基づく速いホール輸送が進行しているものと考えられる。しかし、電子の輸送は観測されなかった。

前述の通り、従来、イオン伝導のみが進行すると考えられてきた棒状液晶系において、初めて電子伝導を実現し、優れた電荷輸送能を示す事を明らかにした。しかし、本系

は SmA 相で優れたホール輸送特性を示すものの、化学的に必ずしも安定でなく、精製が容易でない事、電子を輸送できない事、液晶温度範囲が狭いなど、有機電子材料として、あるいは、液晶性有機半導体材料の基礎物性を明らかにしていく上で、多くの問題を残した。

第 4 章では、両極性の電荷輸送能を示す新しい液晶性半導体材料の創製について述べた。両極性の電荷輸送が可能な液晶性半導体を設計するにあたり、電子写真感光体用の電荷輸送分子を液晶性半導体分子の芳香環コアとして用いる考え方を改め、高速の両極性電荷輸送が進行する縮環系芳香族化合物の単結晶を基礎として分子設計を行う方法に転換した。その結果、合成が容易なナフタレン環を含む 2-(4'-alkylphenyl)-6-alkoxynaphthalene 誘導体が SmA 相、SmB 相、SmE 相を比較的広い温度範囲で示す事を見出した。この材料は化学的にも熱的にも極めて安定で、精製も容易であった。

この誘導体の一つである 2-(4'-octylphenyl)-6-dodecyloxynaphthalene (8-PNP-O12)の光電物性を ITO を電極とする液晶セルを用いて測定した。この化合物は 79°C から 101°C で SmB 相を、101°C から 120°C で SmA 相を示した。液晶相において紫外域($\lambda_{\max} = 300, 330 \text{ nm}$)に吸収帯を持ち、紫外光($\lambda = 300 \sim 400 \text{ nm}$, $I = 3.6 \text{ mW/cm}^2$)で励起する事により、良好な光伝導性を示した。ITO 液晶セルの電気特性は、SmB 相、SmA 相では、低電界領域では温度に対してアレニウス型の依存性を示すオーミック特性を示した。オーミック領域の活性化エネルギーは 0.6 eV で、ITO のフェルミ準位と 8-PNP-O12 の HOMO 準位の差に対応しているもと考えられた。従って、ITO 電極と液晶材料との界面に形成された注入障壁が、高電界側での暗電流の Schottky 型の特性に反映されているものと考えられ、多数キャリアは電極から 8-PNP-O12 の HOMO 準位に注入されたホールであると考えられる。これを基に暗導電率を計算すると、等方相で、 $6.5 \times 10^{-13} \text{ S/cm}$ 、SmA 相で、 $4.0 \times 10^{-13} \text{ S/cm}$ 、SmB 相で、 $1.3 \times 10^{-13} \text{ S/cm}$ であった。光伝導率は、等方相で、 10^{-12} S/cm 、SmA 相で、 10^{-12} S/cm 、SmB 相で、 10^{-11} S/cm であり、分子配向秩序が高次になるに従い、大きくなった。TOF 法による移動度の測定から、等方相、SmA 相、SmB 相で両極性の電荷輸送が進行し、正負両電荷の移動度は、等方相で $8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (130°C)、SmA 相で $2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、SmB 相で $1.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。移動度はいずれの相でも電界強度に依存しなかった。温度に対しては、等方相では Arrhenius 型 (活性化エネルギー = 0.3 eV)の依存性を示したが、SmA、SmB 相では温度には依存せず、スメクティック相では芳香族化合物の単結晶に似た電荷輸送特性を示した。この系でも、等方相ではイオン伝導が進行するのに対し、スメクティック相では電子伝導が支配的であり、分子の配向秩序が高次になるに従い、移動度が増大した。この結果は液晶相の分子配向秩序と電荷輸送過程の間に相関がある事を示唆している。

また、2-phenylnaphthalene 誘導体は化学的にも熱的にも極めて安定であり、*n*-hexane からの再結晶により容易に高純度に精製でき、光電物性の再現性も極めて良好で

あった。以上の結果から、本材料系は電気伝導機構を含む液晶性半導体の基礎物性やその特色を明らかにするのに適した系であると考え、次章での議論を行った。

第5章では、液晶性半導体のスメクティック相での電気特性における特色や電荷輸送機構を明らかにするため、以下の検討を行った。

第1節では電気伝導の異方性を検討について検討した結果を述べ、第2節では、不純物ドーピングを利用して液晶性半導体の電気伝導の特色を明らかにするために行った検討の結果を述べる。

第1節において以下ことが明らかとなった。紫外光を定常的に照射した場合の光伝導性の異方性はSmB相で10、SmA相で5であった。分子配向性を持たない等方相では異方性は見られなかった。TOF法により過渡光電流を測定したところ、等方相では水平配向セル、垂直配向セルにおいてほぼ同じ強度、transit timeを持つ非分散型の過渡光電流波形が得られたのに対し、SmA、SmB相では水平配向セルにおいてのみ、非分散型の過渡光電流波形が得られ、垂直配向セルでは検出限界以下の電流値しか得られなかった。過渡光電流の異方性はSmA、SmB相で1000以上であった。これらの結果はスメクティック層内では速い電荷輸送が進行するのに対し、層に垂直な方向には電荷輸送がほとんど進行しないという事を明らかにした。

第2節では、液晶性半導体での電荷輸送過程に対する不純物の効果を検討した。不純物として、液晶材料よりも低いイオン化ポテンシャルと大きな電子親和力を持ち、正電荷と負電荷を捕捉すると考えられるterthiophene誘導体を用いた。

不純物の効果は、等方相、SmA相、SmB相で異なった影響を与えた。SmB相では、正キャリアの電荷輸送のみが観測された。正電荷の輸送特性は電子伝導に基づくtrap-controlled hopping機構で説明でき、移動度の不純物(ホールトラップ)濃度依存性から、電荷輸送の二次元性を明らかにすることができた。また、純粋な系では見られなかった移動度の温度依存性が現われ、その活性化エネルギーは0.4 eVで、ホールトラップの深さに対応していた。等方相では、キャリア移動度は不純物濃度に依存せず、イオン伝導が支配的な伝導機構である事を示唆していた。正負両キャリアの移動度の活性化エネルギーは0.3 eVで、低分子液体の典型的な値であり、系の粘性の温度依存性を反映しているものと考えられた。SmA相はSmB相と等方相の中間的な挙動を示し、不純物濃度がppmオーダー以下の場合には、電子伝導が支配的であるが、不純物濃度がppmオーダーよりも高くなると、電子伝導に加えて、イオン伝導が進行し始め、濃度が10ppm以上の領域では伝導機構は完全にイオン伝導に移行するという興味深い結果が得られた。

第3節では、電荷輸送特性と分子配向秩序の相関を明らかにするため、同一のコア構造を持ち、側鎖の長さが異なる液晶材料を用いて、種々の液晶相での電荷輸送特性を相互比較した。等方相とネマティック相ではイオン伝導が優勢と考えられ、移動度は系の粘性を反映して、温度に対して正の依存性を示した。それに対して、スメクティック相では

電子伝導が支配的であり、キャリア移動度は分子配向秩序が高次になるに従い、増大した。特に、8-PNP-O4 の SmE 相では、ホール、および、電子の移動度は $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーに達した。この値は、ホールに関しては、アモルファスシリコンに匹敵し、電子に関しては、分子性結晶を除き、有機物中で最高の値であった。一方、過渡光電流測定による結晶相との比較から、結晶相では相転移に際して生じた構造欠陥を緩和できないため、多くの deep trap が形成され、電荷輸送が円滑に進行しないのに対して、液晶相では構造的な柔軟性のため、相転移の際の歪みが緩和され、深いトラップ準位の形成が抑えられ、速い電荷輸送が進行するものと考えられた。このように、液晶性半導体においては結晶的な分子配向秩序と同時に、液体的な構造柔軟性を併せ持つため、従来の多結晶材料では実現困難な高品質な電荷輸送特性を実現できることが明らかとなった。

第 6 章では、前章までの結果を踏まえ、液晶性半導体が新しい高品位半導体として位置づけられる事を実証するため、光センサーと電界発光素子の作成を検討した。ここでは、8-PNP-O12 をモデル材料として用いて、その高速の両極性電荷輸送特性を活かした。

第 1 節では、液晶性半導体を用いた高速応答の光センサーの基礎検討を行った。8-PNP-O12 に分光増感色素として C_{70} を添加した系で、SmB 相において、可視光照射に対して良好な光伝導性が観測された。TOF 法による移動度の測定により、SmB 相では正、負両電荷の移動度、および、輸送の分散性は色素添加により全く変化しておらず、 C_{70} がキャリアの生成にのみ寄与し、キャリアのトラップとして作用しないという理想的な色素増感が進行している事が明らかとなった。過渡光電流の測定から、厚さ $2 \mu\text{m}$ の試料では、電圧 20 V 印加時に $5 \mu\text{s}$ の応答速度を示し、従来の有機半導体では困難であった μs オーダーの応答速度を示す高速応答光センサーが作製できる可能性を実証した。

第 2 節では、液晶性半導体を用いた電界発光素子の検討を行った。8-PNP-O12 に蛍光色素 coumarin 540 を添加した系で、緑色の電界発光が観測された。スメクティック相では偏光発光が認められた。これは液晶相で色素分子が配向しているためと考えられる。現段階では、発光輝度が低く、閾値電圧も高いものの、液晶材料の特色を生かした新しい偏光性電界発光素子実現の可能性を実証した。

2. 今後の展望

前章で総括したように、本研究によって液晶性半導体という新しい材料を提示する事が出来、その電気伝導機構の特徴、応用の可能性をある程度示す事ができた。しかし、本研究で提示された液晶性半導体という材料は、まだ誕生したばかりの新しい概念であり、その研究は基礎、応用ともに、端緒についたに過ぎない。本材料系には未解明な部分も多い反面、多くの可能性も秘めているように思われる。本章では本研究では解明できなかつ

た問題を明らかにし、液晶性半導体の可能性について論ずる。

2-1. 有機半導体における位置づけ

本研究により、当初目的としていた分子配向秩序の電荷輸送に対する影響をほぼ明らかにする事ができた。ネマティック相ではイオン伝導が支配的であるがスメクティック相では電子伝導が進行し得、そのキャリア移動度は層内での分子配向秩序が高次になるに従い、増大した。キャリア移動度は分子の配向秩序とパッキングによって決まっているようであった。第1章 Fig. 1-1 で示した有機半導体の中に各液晶相を位置づけると、Fig. 8-1 のようになる。

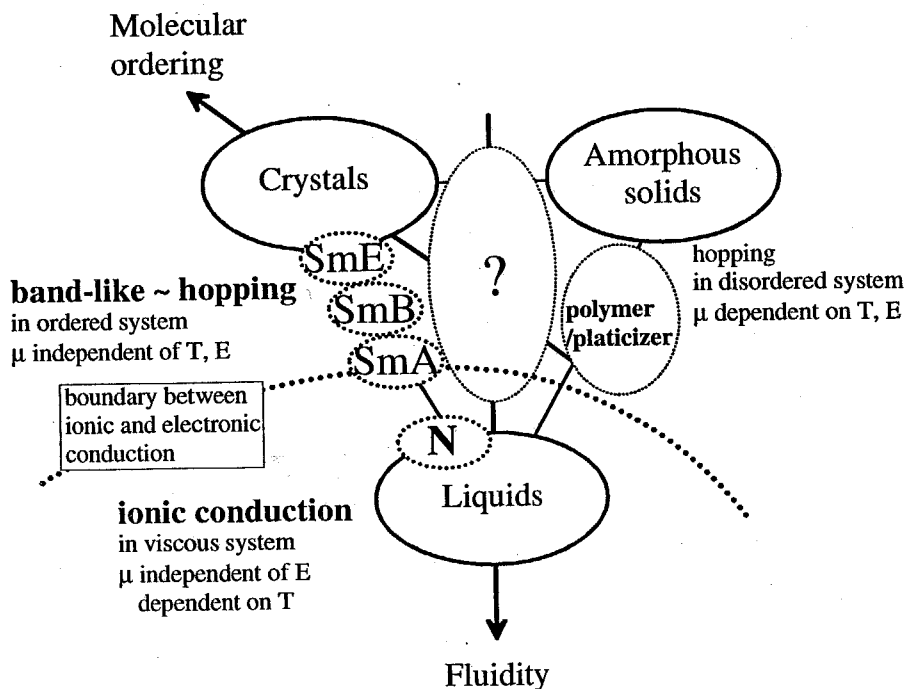


Fig. 8-1 The position of each liquid crystal phase among organic semiconductors. Liquid crystal phases should be located on the line between liquid and crystals. The boundary between ionic and electronic conduction is crossing on the region of SmA phase.

本研究で言及した N 相、SmA 相、SmB 相、SmE 相は液体、結晶、アモルファスを頂点とする三角形の、液体と結晶を結ぶ辺の上に位置づける事ができ、電子伝導とイオン伝導の境界は SmA 相の領域を横切る点線で表されている。アモルファスと液体を結ぶ辺の上には、光導電性ポリマーに可塑剤を添加した材料が位置づけられる。この材料系では、ガラス転移温度の電荷輸送に対する影響に関する研究が検討されている。しかし、三角形の中央から、結晶とアモルファスを結ぶ辺に至る領域は空白のまま残されている。結

晶とアモルファスを結ぶ辺の上に位置する物質は、分子配向がある程度乱れており、且つ、その乱れが分子運動によって平均化されていない状態に相当する。この状態は、分子配向性を維持しつつも、分子運動が凍結された液晶ガラス状態である。対称性を低下させて、結晶化を抑制した低分子の液晶性半導体か、あるいは、結晶性の悪い高分子の液晶性半導体を設計合成し、その電子物性を議論するば、本研究では言及できなかった電荷輸送に対する分子運動の効果、アモルファス材料と液晶材料の差異を明確にできるものと考えられる。

2-2. 半導体(エレクトロニクス)材料としての発展性

本研究では液晶性半導体のデバイス応用として、高速応答光センサーと偏光性電界発光素子を取り上げた。しかし、現段階では、これらのデバイス応用の可能性を定性的に示したに過ぎない。実用レベルのデバイスを作製するには、材料の特性の向上、デバイス構造、プロセスの工夫など、まだまだ多くのハードルを越える必要がある。特に、デバイス作製の上で問題となるのは、電極-液晶界面の性質である。本研究では、液晶性半導体のバルクの電気特性を解明したに過ぎず、界面での電気伝導の問題は未解決のまま残されており、今後検討する必要がある。

また、液晶性半導体は従来のアモルファス材料のような等方的な材料とは異なった異方的な電子材料である。この液晶性半導体の特性を活かした使い方を考えていく必要がある。その意味では、偏光性電界発光素子は液晶相での分子配向性を偏光発光につなげた、液晶材料の異方性を生かした電子デバイスであるといえる。

その他、今後検討すべき課題としては、無機半導体のようなドーピング、接合の作製等が挙げられる。この問題は基礎研究の面からもデバイス応用の面からも重要であろう。

2-3. 光機能(フォトニクス)材料としての発展性

本研究では、液晶性半導体を電子材料として捉えて、基礎物性の評価、デバイス応用の検討を行った。しかし、液晶性半導体は光機能材料としても大きな可能性を持つ。発光、非線型光学効果との組み合わせにより、さらに材料としての可能性が広がるものと期待できる。第6章で述べた電界発光素子や光センサーの高品位化を推し進めると同時に、レーザー発振や非線型光学の可能性を探って行きたい。

2-4. 超分子機能材料としての発展性

液晶相では液体的な柔軟性を保持しつつも、分子がある一定の秩序にしたがってマ

クロな構造が形成される。例えば、第5章で見たように、スメクティック相では、層状構造が形成され、半導体的な芳香環からなる相が絶縁体的なアルキル基からなる層によって隔てられた構造をとる。そのため、スメクティック相では二次元的な電気伝導が観測される。また、第6章第1節で述べたように、まだ、仮説のレベルではあるが、液晶性半導体にフラーレンを添加すると、ミクロな相分離によって、スメクティック相の間にフラーレン分子が集積される超構造が形成され、それによって、理想的な分光増感が実現される。ここで注目すべき点は、このような超構造の構築は自発的に為されるということであり、自発的に形成された超構造が、等方的な材料では実現できない特徴的な物性を引き起こしているという点である。このような視点から考えると、液晶材料は超分子機能材料と位置づける事ができる。分子設計により、液晶相の超構造を制御し、均一系では実現できないユニークな物性を示す材料が実現できるものと期待される。例えば、ポリマーネットワークと低分子液晶の複合系、ゲルなどが挙げられる。

第8章 結論

最後に、本研究で得られた結果を、第1章で示した本研究の目的に関連付けて総括する。

第1章において、本件研究の目的として挙げたのは以下の4点であった。

1. 液晶相で電子伝導が進行しうるのか
2. 電荷輸送特性に対する分子配向性の効果
3. 液晶相での電荷輸送の特徴
4. 液晶性半導体の電子材料としての可能性

第1の目的は低分子の棒状液晶相において半導体的な電子伝導が進行するのかどうかを明らかにするという事であった。第3章、第4章で述べたように、2-phenylbenzothiazole、2-phenylnaphthalene系液晶半導体のスメクティック相において、半導体的な電子伝導を観測する事ができた。従来、高分子液晶やディスコティック液晶を除き、棒状の低分子液晶においてはイオン伝導が進行するとされていたが、本研究により、適切な分子設計ができれば、スメクティック相でも電子伝導が可能になる事が初めて明らかになった。

第2の目的は分子配向秩序の電荷輸送に対する影響を明らかにする事であった。第5章で述べたように、分子配向秩序は電荷輸送特性に対して、顕著な影響を与え、純粋な8-PNP-O12においては、等方相、ネマティック相ではイオン伝導が進行するのに対し、スメクティック相では電子伝導が進行し、スメクティック層内の分子配向秩序が高次になるに従い、キャリア移動度が上昇する事が明らかとなった。

第3の目的である液晶相での電荷輸送の特徴に関しては、いくつかの興味深い結果が得られた。第5章で述べたように、スメクティック相では、その層状構造を反映して、電荷輸送は二次元のホッピング伝導で記述する事ができること、構造的な異方性のため、光伝導性に顕著な異方性が現れる事が明らかとなった。このような電荷輸送特性は、等方的なアモルファス材料では現れない性質である。また、第5章で述べたように、キャリアをトラップする不純物を添加した8-PNP-O12の電荷輸送特性から、スメクティック相では電子伝導とイオン伝導が競合する可能性があり、どちらの伝導が支配的になるかは、分子間の電子的相関と系の粘性のバランスで決まっている事が明らかとなった。これは、流動性という液体的な性質と分子配向性という結晶的な性質を併せ持つ液晶系特有の現象であるといえる。

第4の目的である、液晶性半導体の電子材料としての可能性に関しては、高速応答光センサーと偏光性電界発光素子へのデバイス応用の可能性を実証する事ができた。

結論として、本研究により、液晶性半導体が、従来のアモルファス半導体や多結晶半導体では実現困難な高品質な電荷輸送を実現できる、特徴ある新しい電子材料として位置づけられる事が明らかとなったと確信する。

本研究に関する論文、学会講演

投稿論文

1. M. Funahashi and J. Hanna, "Photoconductive behavior in Smectic A Phase of 2-(4'-Heptyloxyphenyl)-6-dodecylthiobenzothiazole", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L703-L705 (1996).
2. M. Funahashi and J. Hanna, "Fast Hole Transport in a New Calamitic Liquid Crystal of 2-(4'-Heptyloxyphenyl)-6-Dodecylthiobenzothiazole", *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2184-2187 (1997).
3. M. Funahashi and J. Hanna, "First electronic conduction with high hole mobility in smectic A phase of a calamitic liquid crystal", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **304**, 429-434 (1997).
4. M. Funahashi and J. Hanna, "Fast ambipolar carrier transport in smectic phases of phenyl-naphthalene liquid crystal", *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 602-604 (1997).
5. M. Funahashi and J. Hanna, "Photoconductive anisotropy in smectic liquid crystalline photoconductor, 2-(4'-octylphenyl)-6-dodecyloxy-naphthalene", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L132-L135 (1999).
6. M. Funahashi and J. Hanna, "Anomalous high carrier mobility in smectic E phase of a 2-phenyl-naphthalene derivatives", *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3733-3735 (1998).
7. M. Funahashi and J. Hanna, "Carrier transport in calamitic mesophases of liquid crystalline photoconductor 2-phenyl-naphthalene derivatives", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **306**, in press (1998).
8. K. Kogo, T. Goda, M. Funahashi, and J. Hanna, "Polarized light emission from a calamitic liquid crystalline semiconductor doped with dyes", *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1595-1597 (1998).

9. M. Funahashi and J. Hanna, "Microsecond photo-response in liquid crystalline photoconductor doped with C₇₀ under illumination of visible light", *Appl. Phys. Lett.*, 74, in press (1999).

国際会議

1. M. Funahashi and J. Hanna, "Photosensitization of liquid crystalline photoconductor with fullerene C₇₀", *Proceedings of Pan-pacific imaging conference/Japan Hardcopy '98*, 183-186 (1998).
2. H. Zhang, M. Funahashi, and J. Hanna, "Photogeneration in smectic phenylnaphthalene liquid crystal", *Proceedings of Pan-pacific imaging conference/Japan Hardcopy '98*, 179-182(1998).
3. M. Funahashi and J. Hanna, "First electronic conduction with high hole mobility in smectic A phase of a calamitic liquid crystal", *Abstract of the 16 th International liquid crystal conference*, at Kent, USA, 1996.
4. M. Funahashi and J. Hanna, "Carrier transport in calamitic mesophases of liquid crystalline photoconductor 2-phenylnaphthalene derivatives", *Abstract of the 17 th International liquid crystal conference*, at Strasbourg, France, 1998.

国内の学会発表

1. 舟橋正浩、小川毅史、上野啓、半那純一、新規液晶性光伝導体 2-(4'-alkoxyphenyl)-6-alkylthiobenzothiazole の基礎物性 1: 材料設計と光伝導性; 第 56 回応用物理学会学術講演形予稿集 1009、1995 年
2. 舟橋正浩、小川毅史、上野啓、半那純一、新規液晶性光伝導体 2-(4'-alkoxyphenyl)-6-alkylthiobenzothiazole の基礎物性 2: 電荷生成層に Se を用いた場合の光伝導性; 第 56 回応用物理学会学術講演形予稿集 1009、1995 年
3. 舟橋正浩、小川毅史、上野啓、半那純一、液晶性光電変換材料の基礎物性 1: 2-(4'-alkoxyphenyl)-6-alkylthiobenzothiazole の合成と基礎物性; 第 21 回液晶討論会予稿集 56-57、1995 年
4. 舟橋正浩、小川毅史、上野啓、半那純一、液晶性光伝導体 2-(4'-heptyloxyphenyl)-6-dodecylthiobenzothiazole の基礎物性 3: Time-of-Flight 法による移動度の評価; 第 43 回応用物理学関係連合講演会予稿集 1137、1996 年
5. 舟橋正浩、小川毅史、上野啓、半那純一、液晶性光伝導体 2-(4'-heptyloxyphenyl)-6-dodecylthiobenzothiazole の基礎物性 4: Time-of-Flight 法による結晶相、SmA 相、等方相での電荷輸送の比較; 第 43 回応用物理学関係連合講演会予稿集 1137、1996 年
6. 舟橋正浩、黒瀧健介、藤田博明、張宏、半那純一、液晶性光伝導体 2-(4'-heptyloxyphenyl)-6-dodecylthiobenzothiazole の基礎物性 5: キャリア移動度の温度依存性; 第 57 回応用物理学会学術講演会予稿集 1049、1996 年
7. 舟橋正浩、黒瀧健介、藤田博明、張宏、半那純一、液晶性光伝導体 2-(4'-heptyloxyphenyl)-6-dodecylthiobenzothiazole の基礎物性 6: 高次のスメクティック相におけるキャリア移動度の評価; 第 57 回応用物理学会学術講演会予稿集 1049、1996 年
8. 舟橋正浩、黒瀧健介、藤田博明、張宏、半那純一、液晶性光伝導体 2-(4'-alkoxyphenyl)-6-alkylthiobenzothiazole の基礎物性 2: Time-of-Flight 法によるキャリア移動度の評価; 第 22 回液晶討論会予稿集 373、1996 年

9. 舟橋正浩、半那純一、液晶性光伝導体のホール輸送特性；Japan Hardcopy 96 論文集 279、1996 年
10. 舟橋正浩、半那純一、液晶性光伝導体 2-(4'-octylphenyl)-6-dodecyloxynaphthalene の分子設計と光伝導性；第 44 回応用物理学関係連合講演会予稿集 1162、1997 年
11. 舟橋正浩、半那純一、液晶性光伝導体 2-(4'-octylphenyl)-6-dodecyloxynaphthalene での両極性電荷輸送；第 44 回応用物理学関係連合講演会予稿集 1162、1997 年
12. 舟橋正浩、黒瀧健介、張宏、合田匡志、竹内知生、古後恭子、液晶性光伝導体 2-(4'-octylphenyl)-6-dodecyloxynaphthalene の電荷輸送特性の温度依存性；第 58 回応用物理学学会学術講演会予稿集 1200、1997 年
13. 舟橋正浩、黒瀧健介、張宏、合田匡志、竹内知生、古後恭子、液晶性光伝導体 2-(4'-octylphenyl)-6-dodecyloxynaphthalene の光伝導性の異方性；第 58 回応用物理学学会学術講演会予稿集 1200、1997 年
14. 舟橋正浩、半那純一、液晶性光伝導体 2-(4'-octylphenyl)-6-dodecyloxynaphthalene における両極性電荷輸送；Japan Hardcopy 97 論文集 33、1997 年
15. 舟橋正浩、半那純一、液晶性光伝導体 2-(4'-octylphenyl)-6-dodecyloxynaphthalene における両極性電荷輸送；日本写真学会 1997 年度年次大会予稿集 190、1997 年
16. 舟橋正浩、黒瀧健介、張宏、合田匡志、竹内知生、古後恭子、半那純一、液晶性光伝導体における不純物効果；第 45 回応用物理学関係連合講演会予稿集 1107、1998 年
17. 舟橋正浩、黒瀧健介、張宏、合田匡志、竹内知生、古後恭子、半那純一、液晶性光伝導体における C_{70} による分光増感；第 45 回応用物理学関係連合講演会予稿集 1107、1998 年
18. 合田匡志、古後恭子、黒瀧健介、張宏、竹内知生、舟橋正浩、半那純一、液晶性光伝導体における不純物効果；第 45 回応用物理学関係連合講演会予稿集 1107、1998 年

19. 舟橋正浩、半那純一、液晶性光伝導体における不純物効果 II ; 第 59 回応用物理学会学術講演会予稿集 1127、1998 年
20. 舟橋正浩、半那純一、2-Phneylnaphthalene 系液晶性半導体の SmE 相における超高速両極性電荷輸送 ; 第 59 回応用物理学会学術講演会予稿集 1128、1998 年
21. 舟橋正浩、半那純一、液晶性光伝導体 2-(4'-octylphenyl)-6-butyloxynaphthalene の SmE 相での高速両極性電荷輸送 ; 1998 年日本液晶学会討論会講演予稿集 414、1998 年
22. 舟橋正浩、半那純一、液晶性光伝導体における C₇₀ による分光増感 ; 日本写真学会 1998 年度年次大会予稿集 125、1998 年

謝辞

本研究を行う機会を与え、ご指導とご助言をいただきました本学像情報工学研究施設教授 半那純一博士に深く感謝いたします。半那教授の御指導の下、本研究を行った五年間は筆者にとって不滅の価値を持つものであります。

本論文を審査いただきました、本学精密工学研究所教授 伊賀健一博士、資源化学研究所教授 池田富樹博士、工学部電子物理学科教授 岩本光正博士、工学部有機材料工学科教授 竹添秀男博士、像情報工学研究施設教授 宗片比呂夫博士に感謝いたします。

研究、セミナーを通じてご指導、ご助言頂きました大学院総合理工学研究科物質科学創造専攻教授 清水勇博士に感謝いたします。

X線回折の測定、電界発光スペクトルの測定、その他、色々にご助言いただきました、工学部有機材料工学科教授 竹添秀男博士、同助手 高西陽一博士に感謝いたします。

学生時代、筆者が研究者としての基礎を形成する上で非常にお世話になりました東京大学大学院理学系研究科化学専攻教授 奈良坂紘一博士、同助教授岩澤伸治博士、奈良坂研究室の皆様感謝いたします。分野は変わってしまいましたが、奈良坂教授のご指導の下、有機合成化学の研究に励んだ四年間は、筆者の心の中で永遠に燦然と輝き続ける事でありましょう。

液晶性半導体という未知の領域に共に斬り込み戦った半那研超分子機能工学研究集団の皆様感謝いたします。この研究は筆者一人の力によるものではなく、皆様との議論と協力を通じて為されたものです。本研究の内容は、例えば、化学、物理学といった、特定の学問領域に限定できるものではありません。材料の設計、合成に際しては有機化学が、光励起過程に関しては物理化学、電気特性、電荷輸送過程では半導体物理、液晶相の構造や相転移に関しては物性物理、デバイス応用や電気特性の測定に際しては電子工学のバックグラウンドが必要とされます。当グループの構成メンバーのバックグラウンドは有機化学、物理化学、物性物理、材料工学、電気電子工学、情報科学など非常に多様であり、この多様性が研究の幅を広げるのに非常に有効でありました。

- 崎尾進氏(日立化成) 1995年 Master
「可塑剤を添加した分子分散ポリマーでの電荷輸送」
- 小川毅史氏(リコー) 1996年 Master 「シアノビフェニル系液晶の電気特性」
- 上野啓氏(中部電力) 1996年 Bachelor 「ポリマー、液晶分散系の電気特性」
- 黒瀧健介氏(富士通) 1998年 Master
「液晶性半導体希釈系、ビフェニル系液晶性半導体の開発と電荷輸送」

古後恭子氏(大日本印刷) 1998年 研究生 「種々の液晶材料の電気特性」
三島多摩子氏(家政大) 1998年 補佐員 「2-phenylnaphthalene 誘導体の合成」
原 幸弘氏(農工大) 1998年 補佐員 「2-phenylnaphthalene 誘導体の合成」

張宏氏	D2	液晶性半導体での電荷生成機構
藤田博明氏	M2	液晶性半導体での電荷輸送機構
合田匡志氏	M2	液晶性半導体を用いた電界発光素子
竹内知生氏	M2	電極-液晶界面の電気特性と TFT への応用
加藤宏明氏	M1	強誘電性液晶半導体の電気特性
小西直人氏	B4	液晶-ポリマー複合系の電荷輸送
山本達也氏	B4	アントラセンを添加した液晶性半導体の電気特性
前田博己氏 (大日本印刷)	研究生	液晶性半導体のデバイス応用
高屋敷由紀子氏 (工芸大)	補佐員	新規液晶性半導体の合成
山崎薫氏 (家政大)	補佐員	新規液晶性半導体の合成

当初はゼロから始まったこのプロジェクトも、5年目にして漸く研究にも広がりが出始め、学会発表や論文の数も増加してまいりました。しかし、成果が出始めるまでの2年間は、試料の作成、測定などあらゆる面で暗中模索状態で、筆者にとっても、協力してくれた学生諸氏にとっても非常に大変な時期でした。ここで、プロジェクトの立ち上げにつきあってくれた学生諸氏に特に謝意を表したいと思います。

崎尾進氏(日立化成) は筆者が着任した時 M2 でした。その当時、筆者は半導体や液晶関係の物理的な知識はゼロで、理論、測定など、色々と教えていただきました。卒業後も、イオン化ポテンシャルの測定でお世話になりました。

小川毅史氏(リコー)、上野啓氏(中部電力) はプロジェクトの立ち上げの時期、活躍してくれました。小川氏は液晶用のホットステージの制作、定常光電流の測定系の立ち上げなど、試料の作成法、測定法などの基礎技術を開拓しました。上野氏は、パワーエレクトロニクス志望にもかかわらず、チオールを全身に浴びながら phenylbenzothiazole 誘導体の合成に取り組みました。両人がほとんど毎日のように徹夜をして測定していたのを思い出します。

本研究を暖かく見守ってくださった半那研究室シリコングループの皆様、物質創造科学専攻清水研究室の皆様感謝いたします。特に、筆者が着任した当時、半那研究室 D2 であった山本雅司氏(現陸上自衛隊)には、装置の使い方、

考え方など、多くのことを学ばせていただきました。清水研前助手 北沢信章氏(現防衛大)、現助手 神谷利夫氏、藤原裕之氏(現電総研)には研究室の装置の使用や研究室の運営でお世話になったのみならず、ディスカッションを通じて得るところが多くありました。

ここには記す事ができませんでしたが、他にも多くの方々にお世話になりました。

以上の方々に心から御礼申し上げます。

Was das das leben, noch einmal! - F. Nietzsche

1999年3月吉日

東京工業大学像情報工学研究施設助手 舟橋正浩