T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	液晶物質の多結晶薄膜の電子デバイスへの展開
Title(English)	
著者(和文)	中野恭兵
Author(English)	Kyohei Nakano
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:甲第9317号, 授与年月日:2013年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:半那 純一,宗片 比呂夫,梶川 浩太郎,岩本 光正,飯野 裕明,尾崎 雅則
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9317号, Conferred date:2013/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

2013 年度 博士論文

液晶物質の多結晶薄膜の電子デバイスへの展開

物理電子システム創造専攻

中野 恭兵

目次

第 1 章　序章　5

1.1　背景 5
1.2　有機デバイス研究の現状 6
1.3　有機低分子材料の凝集状態 8
1.4　液晶物質 10
1.5　本研究の位置付け/目的 13
1.6　本論文の構成 14

補項: 有機半導体の基礎　15

第 2 章　デバイス作製プロセスと各種評価方法　21

2.1　デバイス作製プロセス 21
2.2　物性評価の方法 24
2.3　デバイスの評価 27

第 3 章　薄膜トランジスタへの展開　31

3.1　有機薄膜トランジスタ概説 32
3.2　モデル材料 34
3.3　液晶相を利用した多結晶薄膜の作製と評価 36
3.4　Time-of-Flight 法による電荷輸送評価 40
3.5　薄膜トランジスタの評価 43
3.6　アルキル鎖長と FET、TOF 移動度の相関 47
3.7　まとめ 49

第 4 章　発光ダイオードへの展開　50

4.1　有機発光ダイオード (Organic Light-emitting Diode: OLED) 概説 51
4.2　モデル材料 53
4.3　ホスト-ゲスト混合時のテクスチャ 56

4.4 液晶、非液晶物質の多結晶の比較: グレインバウンダリ、分子配向、電流-電圧特性 58
4.5 OLED 特性の評価 63
4.6 発光の均一性 65
4.7 まとめ 67

第 5 章 薄膜太陽電池への展開 68
5.1 有機薄膜太陽電池概説 68
5.2 モデル材料 71
5.3 素子構造および作製プロセス 75
5.4 素子特性の安定化 76
5.5 太陽電池特性 79
5.6 熱処理の効果の解明 84
5.7 理論最大効率と現状の比較 103
5.8 まとめ 107

第 6 章 終章 108
6.1 本研究のまとめと今後の展望 108

本論文に関する論文および発表 121

第 1 章
序章

1.1 背景

半導体技術の進歩により、これまでのどの時代よりわれわれは”便利な”生活を送っている。Si を中心とした半導体エレクトロニクスは、1947 年のトランジスタの発明から 1960 年代の電界効果トランジスタを経てますます微細化が進み、多数の機能を小型のデバイスに集約することを可能とした。さらに半導体は電磁波、情報工学の発展の基礎ともなり、今日の惑星規模の通信ネットワークを構成すると共に、太陽光エネルギーから電気エネルギー取り出す、エネルギー変換デバイスとしての顔も併せ持つ。もはや半導体テクノロジーのない生活を想像することができなくなっており、その重要性は誰もが認識するところである。

現在までの半導体エレクトロニクスは言うまでもなく Si、Ge 等の無機材料とともに発展してきた。一方で、無機半導体と異なる新規な半導体の開発が行われている。その代表は酸化物半導体と有機半導体である。酸化物半導体は酸化亜鉛 (ZnO) や酸化インジウムすず (ITO) のように金属をカチオンとした材料系が多い。酸化物半導体のバンドギャップは広く、かつ酸素含有量によって導電性が制御可能なため、透明導電膜としても利用されている。インジウム・ガリウム・亜鉛からなる酸化物半導体 IGZO は a-Si を凌駕する移動度を持つことが知られており[1]、液晶ディスプレイのバックプレーン用 TFT 材料として実用化されている。酸化物半導体の物理物性は Si や Ge のそれに近い。

一方有機半導体は酸化物半導体に比べて、無機半導体との共通点は少ない。それは有機半導体の構成要素が原子ではなく分子であることによる。したがって有機半導体を無機半導体的に取り扱うことはできない。しかしこの違いが有機半導体に無機半導体にないユニークな特徴をもたらす。たとえば化学合成により基本ユニットである分子自体に機能性の部位を付与し、材料として新たな性質を実現できる。また、有機材料本来の特徴として比重が軽く、曲げに強いという特徴もある。これは容易に持ち運びができるフレキシブルデバイスの実現を夢見させる。

このように次世代の半導体デバイス用材料として有機材料は大変魅力的である。次世代と言っても現行の無機半導体デバイスを置換するものではなく、無機半導体ではできない新しい形態を模索するものである。次に有機デバイスの研究領域の現状を述べる。

1.2 有機デバイス研究の現状

本節では現在の有機デバイス研究の現状を概説する。

有機半導体の電子デバイスへの応用は 1970 年代の感光体ドラムが始まりであった。その後長らく有機半導体を用いた新たな電子デバイスの実用化はなされなかった。というのも、有機半導体中のキャリアは分子に局在化し、分子間をホッピングで伝導するため、移動度が 10^{-5}〜10^{-6}cm^2/Vs と低く、電子写真のように駆動周波数が遅いデバイスにしか適用出来なかった。

2000 年頃より主に小型端末の表示部として有機 EL の商用化がなされた。有機 EL は駆動にそれほど高移動度が必要ないことが要因である。その後活発な材料開発がなされ、液晶ディスプレイや有機 EL ディスプレイのバックプレーン用途、RFID タグ用途を目標に移動度の向上が図られ、近年では a-Si より 1 桁高い移動度 5cm^2/Vs を越える材料が見られる [2–5]。

有機デバイス用の材料は、各デバイスの要求する特性を持つ必要がある。特にその凝集状態は移動度に大きく影響し、かつプロセス適合性を決定するため重要である。

table.1

	単結晶	多結晶	アモルファス
薄膜トランジスタ	○	○	
発光ダイオード	初期		○
薄膜太陽電池		○	

Tabel.1 に、代表的な有機電子デバイスである薄膜トランジスタ、発光ダイオード、薄膜太陽電池で用いられる材料の凝集状態をまとめた。低分子系の主な凝集形態は、単結晶、多結晶、アモルファスである。低分子の他にポリマー (高分子) もあるが、ポリマーには 1. 有効な精製法がなく、電子デバイスグレードの純度を得られない、2. 合成ロッドごとの特性のばらつきが大きいという課題がある。この 2 つの課題は、将来有機デバイスが工業化される際に必ず問題となると思われるが、有効な解決策は提案されていない。したがって本論ではポリマーを半導体材料として用いることは有効でないと判断した。

低分子系の 3 つの代表的な凝集状態、単結晶・多結晶・アモルファス (非晶質) の使い分けは移動度と大面積均一性のかね合いでなされる。高移動度が必要なトランジスタと太陽電池は主に多結晶が、大面積均一性が重要視され高移動度が必須でない発光ダイオードではアモルファ

スが用いられることが多い。しかし、活発な研究が継続されているにも関わらず、将来的に本当に実用化できる材料がどの凝集状態を発現する必要があるのかは決まっていない。

次に各凝集状態の特徴と、研究開発の現状を述べる。

1.3 有機低分子材料の凝集状態

1.3.1 単結晶

分子配向の秩序性が最も高いのは有機単結晶である。単結晶は分子が完全に一方向に配向し、かつ重心位置の秩序性が三次元にわたり存在する。分子のパッキングは密で、かつ粒界や不純物の影響が存在しないため、キャリア移動度は極めて高い。ルブレン (5,6,11,12-tetraphenylnaphthacene) の単結晶を用いた有機 FET において電界効果移動度 40cm^2/Vs を示すことが報告されている[6]。

有機単結晶は、有機薄膜と異なり外因的な不確定要素が少なく、有機材料中の伝導・素子動作機構を明らかにし、素子の理解を進める意味で有用である。有機単結晶を用いたトランジスタ作製は、1. 単結晶の上に電極と絶縁膜を形成する方法[7,8] と、2. あらかじめ絶縁膜と電極を形成した基板の上に単結晶を貼り合わせる方法[9,10] がある。いずれにしても、単結晶は熱勾配を利用したガス対流昇華法で作製され、得られる単結晶の大きさは mm オーダーである。Si のように溶融法で大きな面積の単結晶が得られるわけではなく、この点が有機単結晶が実用化にむかないと言われるゆえんである。

近年では、大面積基板上に溶液から有機単結晶を成長させる試みが報告されている[11–13]。特にダブルインクジェット法と呼ばれる、インクジェットで 2 種類の溶液を吐出し、乾燥速度の差で単結晶を溶液成長させる手法[14] は、大面積基板上に単結晶を形成するに有用とみえる。しかし、現状では単結晶を使っているにも関わらず、同一基板上の移動度のばらつきが大きい。これは単結晶の成長方向を制御できないため、構造異方性のある有機分子の移動度の異方性の影響を受けていると考えられる。これらの結果を鑑みるに、単結晶は大面積デバイスに適さない。

1.3.2 多結晶

多結晶は微小な単結晶が凝集した状態である。微小な単結晶 (グレイン) の中では分子の秩序性は高いが、グレインどうしで分子配向の結晶軸が異なる。そのためグレインとグレインの間に結晶粒界 (グレインバウンダリ) が存在する。グレインバウンダリはキャリアに対するトラップとして働くため、移動度は単結晶に及ばない。しかし、それでもアモルファス Si 並の移動度を実現する材料が存在するため、キャリア移動度がデバイスの性能を決める有機薄膜トランジスタや太陽電池で最も良く利用される凝集状態である。

多結晶の成膜は真空蒸着等のドライプロセスや、スピンコート等のウェットプロセスの両方

で成される。真空蒸着の場合は基板の性質や蒸着レートによってグレインサイズが大きく変わり[15–17]、移動度が 1 桁以上変わることが知られている。単結晶に比べれば、大面積適用性は圧倒的に高いが、かわりにグレインバウンダリの影響が大きく[18]、その影響を低減することが必要である。また、単結晶と同様に構造異方性に由来して、移動度も異方性を持つ。したがって分子配向を制御することが必要である。

1.3.3 非晶質

アモルファス (非晶質) は分子が配向と重心位置の秩序性を失った状態である。分子の配向と位置がランダムであるため移動度は低く、N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-[1,1-biphenyl]-4,4'-diamine (TPD) のように 10^{-3}cm^2/Vs 代の移動度を示すものもあるが、多くの材料の移動度は 10^{-5}～10^{-6}cm^2/Vs である。移動度は低い反面、大面積に均一な薄膜を形成することが容易であり、移動度よりも大面積均一性が重視される有機発光ダイオード (OLED) で利用されている[19]。

1.3.4 本論の発想

各凝集状態の特徴から、有機電子デバイスでかつ大面積化するには多結晶が有望であると考える。単結晶は大面積均一性がなく、アモルファスは移動度に限界がある。多結晶は移動度は単結晶に及ばないものの、例えば移動度 10cm^2/Vs を超えるものがウェットプロセスで実現できれば、工業的に大きな意味がある。また、大面積適用も可能である。

しかし多結晶には克服すべき課題がある。それは 1. グレインバウンダリの影響の低減と、2. 分子配向の制御、である。本論のコンセプトとして、液晶物質の多結晶薄膜を利用することにより、上記 2 つの課題を解決する。

1.4　液晶物質

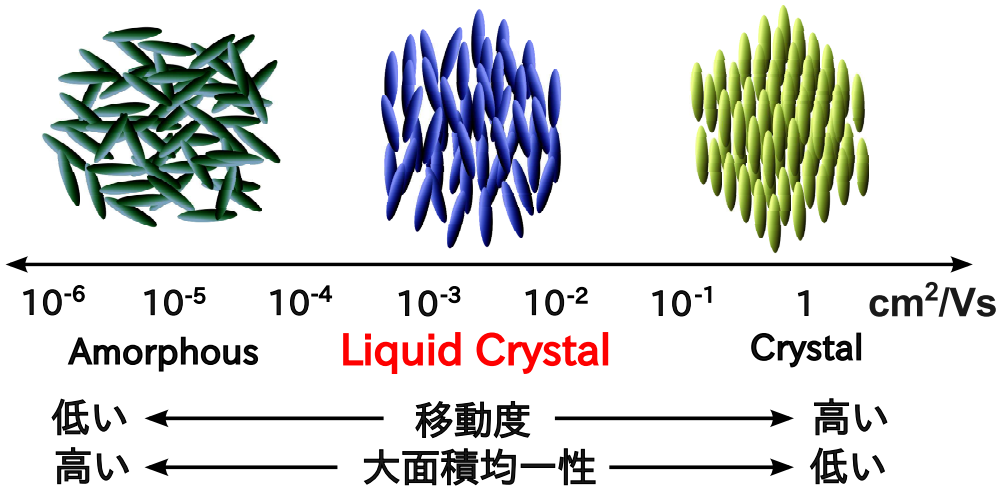


Fig.1　Schematic illustration of amorphous, liquid crystal and crystal.

Fig.1 のように、液晶物質は結晶とアモルファスの中間に位置する材料である。分子凝集秩序も中間であり、また、キャリア移動度と大面積均一な薄膜の形成能も中間である。

液晶の大分類として、熱と濃度により相変化するリオトロピック液晶と、熱エネルギーにより相変化するサーモトロピック液晶がある。さらに、サーモトロピック液晶は分子の形状で 2 種類に分類できる。棒状分子が示すカラミチック液晶相と円盤状分子が示すディスコチック液晶相である。

カラミチック液晶相にはさらにネマチック液晶相とスメクチック液晶相がある。Fig.2 にスメクチック液晶相とネマチック液晶相における分子の凝集の様子を描いた。ネマチック液晶は棒状分子が一次元的な配向の秩序性をもった状態であり、分子の重心位置に秩序性がない。一方スメクチック液晶相では分子配向の秩序性に加え、重心位置も 2 次元的な層構造を持つ。当研究ではスメクチック液晶相を検討した。スメクチック液晶相にはさらに細かい分類が存在する。層内で分子の重心位置に秩序性のない SmA 相や SmC 相、層内で分子位置が秩序性を持つ SmB 相、さらに層間にも秩序性が現れる SmE、SmG 相等である。

1.4.1　液晶物質の特徴

液晶物質に関する最たる誤解は“液晶は液体である”という先入観である。秩序性の高い液晶相は流動性を示さず、もはや結晶に近い。にもかかわらず、液晶=液体という認識は強く、それ故“液晶中の伝導はイオン伝導である”という誤解もまた根強い。しかし現実は、Haarer らがディスコチック (円盤状) 液晶において[20]、当研究室でスメクチック (棒状) 液晶におい

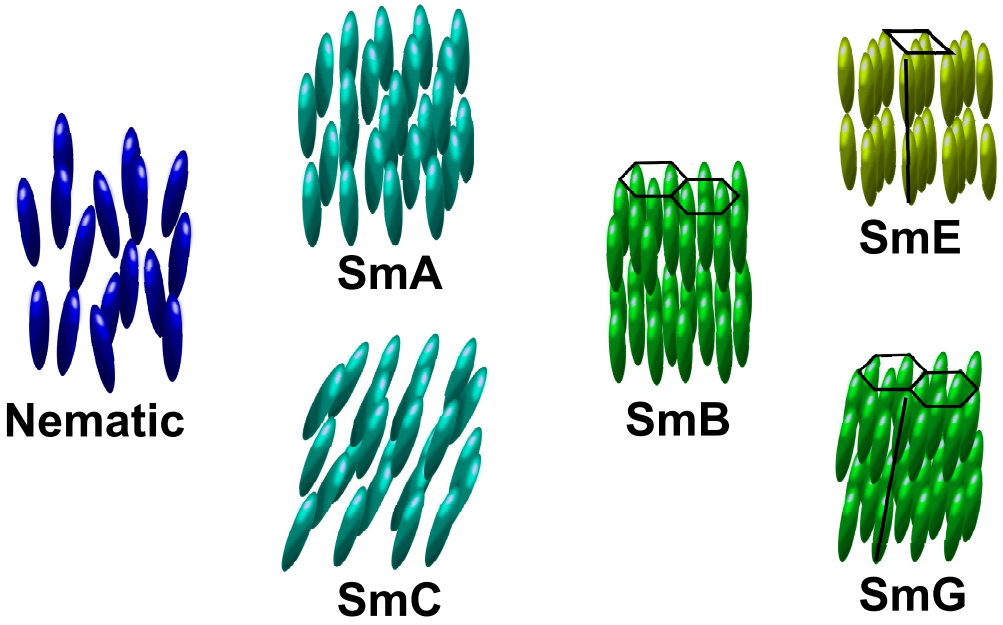


Fig.2　Molecular consendation of calamitic liquid crystalline phase

て[21,22]、液晶中の電気伝導は電子性であることを明らかにしており、イオン伝導ではない。純度の高い液晶物質では、各分子をホッピングサイトとしたホッピング伝導、すなわち電子性伝導が本質的な伝導機構である。この発見は、液晶物質が他の有機物質と同様に電子デバイス用の半導体材料として利用できることを意味している。

棒状の液晶物質の電子デバイス用の半導体材料としての特徴の一つに、良好な電荷輸送特性があげられる。スメクチック液晶相は 2 次元的な層構造を自発的に形成し、電荷はこの層の中をホッピングにより伝導する。特に、秩序性の高い高次の液晶相においては a-Si に匹敵する高い移動度を示し、これまで知られた最も高い移動度は 0.5cm^2/Vs に達する。また、電荷輸送の移動度が電場・温度に非依存という特徴がある[21]。電場・温度に依存しない液晶相の電荷輸送特性は、層内における分子内局在準位間のホッピング伝導を Disorder モデルで解析することにより理論的に説明されている[23]。端的には電場・温度非依存性は、液晶相におけるエネルギーレベルの状態密度の分布幅 (エネルギーレベルのゆらぎの幅) が 40〜60meV と小さいことに由来する。また、分子配向の制御が可能である点も重要である。液晶分子は大きな構造異方性を持つ分子であることが多く、キャリア移動度が配向状態に影響を受ける。棒状液晶を片側空気界面で成膜すると、分子は基板に対して垂直配向する。この場合はキャリア移動度は基板に沿った方向で高い。一方、液晶材料を 2 枚の基板で挟んで成膜すると、基板の表面エネルギーによって分子は水平配向する。この時、キャリア移動度は基板垂直方向で高い。このように製膜条件によって分子配向とキャリア伝導方向の制御が可能であり、薄膜トランジスタ[24,25]、発光ダイオード[26] に適した配向の液晶薄膜でデバイスを実現した例が報告されて

いる。

1.4.2 液晶物質の多結晶薄膜の概念

しかし、本論では液晶相ではなく、液晶物質の多結晶薄膜に注目する。液晶相は確かに電子デバイス用材料として魅力的であるが、移動度の点では多結晶が有利である。また、液晶物質の多結晶薄膜に注目する 2 つ目の理由は、液晶の良好な電荷輸送特性が多結晶状態においても維持されることである。これは液晶相の利点を持ち、かつ高移動度を有する多結晶が得られることを意味している。

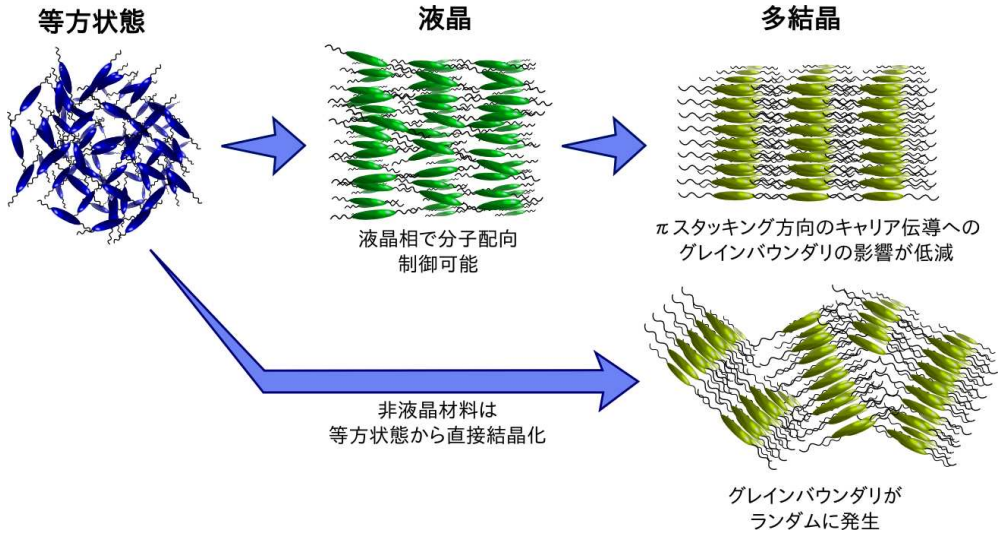


Fig.3 Formation of polycrystalline phase with and without liquid crystalline phase.

液晶物質と非液晶物質の多結晶のイメージを Fig.3 に示した。非液晶物質の多結晶は、材料中にランダムに形成されるグレインバウンダリ (結晶粒界) によって、電荷の輸送が阻害される。一方、液晶相を経由して作製された多結晶では、液晶相において分子の配向秩序を持った凝集状態が形成されるため、結晶化した際に粒界における欠陥の形成がキャリア伝導方向と平行に生じる[27,28]。したがってグレインバウンダリがキャリア伝導パスを阻害せず、伝導に与える影響が低減される。これは液晶相を経由して多結晶化させることで、多結晶の課題であった 1. グレインバウンダリの抑制と 2. 分子配向の制御が達成できる可能性を示している。

1.5 本研究の位置付け/目的

本研究の位置づけは、材料の視点をベースにした、デバイス開発の基礎検討である。有機電子デバイスの将来の工業化を念頭に置き、有機半導体の凝集状態の観点から、有機半導体として有望な材料系は何かという問に答えるものである。これまでに述べたように、注目するのは有機多結晶であり、なかでも液晶物質の多結晶薄膜が、従来から知られている有機多結晶の課題を解くのに有効であると着想した。

本論の目的は液晶物質の多結晶薄膜の有用性を、デバイスの形で実証することにある。デバイスは薄膜トランジスタ、発光ダイオード、薄膜太陽電池を選んだ。これらは代表的な有機電子デバイスであり、動作原理もそれぞれ異なる。しかし液晶の特徴である分子配向の制御性を駆使すれば、各デバイスに適した多結晶薄膜が得られると期待した。3 つのデバイスで液晶の多結晶の優位性を示し、有機半導体として有望な材料系が液晶物質の多結晶薄膜であるという主張を一般的、普遍的な事実とすることを目論んだ。

1.6 本論文の構成

本論文の構成は以下である。

第 1 章では本論の背景と目的を述べた。また、本章の後ろには補項として、無機半導体と有機半導体の違いをまとめた。

第 2 章は主にデバイス作製や各種測定方法の実際である。

第 3 章は薄膜トランジスタを検討した。液晶相を経由した多結晶薄膜をスピンコートで得、良好なトランジスタ特性を実現した。高い移動度がウェットプロセスで得られた理由は、薄膜中のグレインバウンダリの影響を低減したことにある。グレインバウンダリの影響が抑制されていることを、Time-of-Flight 法による電荷輸送の評価から確かめた。最後にトランジスタ特性から得られる FET 移動度と、Time-of-Flight 法で求まるバルク移動度を比較した。

第 4 章では発光ダイオード (Organic Light-emitting Diode: OLED) を検討した。液晶相を経由した多結晶と経由しない多結晶の電流-電圧特性の比較から、液晶相を経由した多結晶で電流値が 2 桁以上大きくなった。これはグレインバウンダリがキャリア輸送に与える影響が低減されているためである。液晶相を経由した多結晶の良好な電気伝導が、定常状態でも生じることが明らかになった。結果として発光色素を添加した液晶物質の多結晶薄膜からの発光を観測し、多結晶 OLED 駆動を実現した。

第 5 章は液晶物質の多結晶薄膜を薄膜太陽電池に適用した結果をまとめた。液晶物質の分子配向/凝集の制御性を利用することで、バルクヘテロジャンクション構造に構造秩序が形成されることを期待した。実際に作製した素子は、熱処理を施すことで期待した分子の配向・凝集が秩序化が起こり、太陽電池特性が向上することを見出した。ロックインアンプを用いた逆バイアス測定とその解析から、熱処理前後でキャリア収集効率が向上したことを明らかにした。

第 6 章では、以上の結果をまとまる。いずれの有機電子デバイスにおいても、液晶相を経由した多結晶は経由しないものに比べて良好な特性を示し、液晶相を経由させるプロセスが有用であると結論した。これらの結果から判断すれば、液晶物質の多結晶薄膜は、将来の有機電子デバイス用半導体材料として有望な材料系である。

補項: 有機半導体の基礎

本研究で扱う有機半導体は無機半導体と異なる点が多く、無機半導体の常識が当てはまらない場合がある。本節では補足として無機半導体と有機半導体の性質・特徴を比較し、有機物を半導体として扱う際の基本的な事実をまとめた。

有機半導体と無機半導体

エネルギー状態

まず、無機・有機半導体それぞれのエネルギーレベルについて述べる。

バンド構造

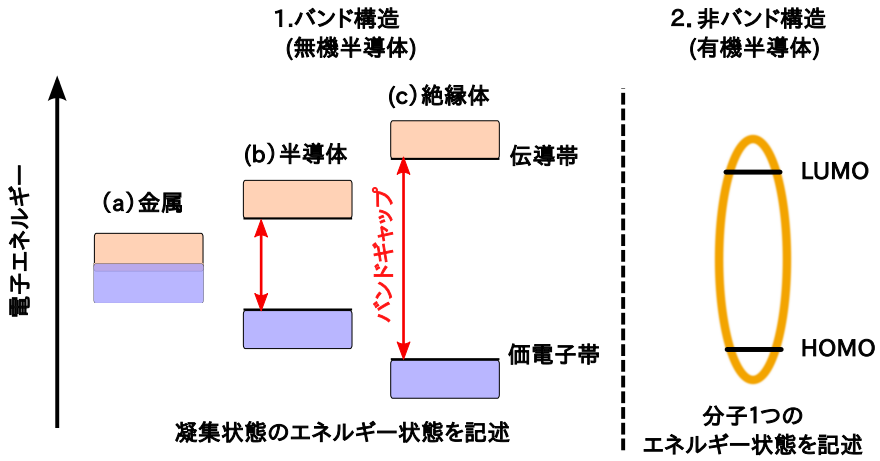


Fig.4　Energy diagram of 1.inorganic material (band) and 2.organic material (HOMO-LUMO). Difference between metel, semiconductor and insulator is shown in the band diagram

無機材料の構成要素は原子である。原子どうしがその最外殻電子を介して共有結合を作るとき、量子力学の要請に従って電子軌道が反結合性・結合性軌道に分裂する。結合が複数原子に及ぶと、分裂した軌道はそれぞれ伝導帯と価電子帯を形成する。この状態では材料中の電子の波動関数は結合全体に非局在化しており、波数によって記述できる。これがバンドと言われるエネルギー状態であり、伝導帯と価電子帯のギャップをバンドギャップと呼ぶ。簡単なエネルギー図を Fig.4 に示す。

金属、半導体、絶縁体の違いは伝導帯と価電子帯およびバンドギャップの違いによる (Fig.4(a)-(c))。金属材料ではバンドギャップが存在せず、フェルミレベルがバンド中にあるため価電子そのものが伝導に寄与する、すなわち常温常圧において極めて高い導電率（10^6S/m 以上）を示す。一方半導体、絶縁体ではフェルミレベルがバンドギャップ中に存在し、価電子

帯から伝導帯励起した電子が電気伝導に寄与する。したがってバンドギャップが比較的小さく、周囲の環境により導体もしくは絶縁体的な振る舞いを示すものが半導体であり、より大きなギャップを有し導電率が極めて小さい（10^{-6}S/m 以下）ものが絶縁体である。

非バンド構造－ HOMO,LUMO

有機物の基本構成単位は分子であり、原子からなる無機半導体と大きな違いを生む。

原子の最外殻電子を介した共有結合は分子内で閉じており、分子どうしは分子間に働く弱い分子間力により相互作用している。このため凝集体として有機物はバンドを形成しておらず、そのエネルギー準位は分子一つ一つに局在化する。したがって電子は各分子に局在化して存在する。この事実による電子の伝導機構の大きな違いに関しては後で述べる。

有機材料ではバンド構造を形成しないので、価電子帯/伝導帯という呼称は用いないが、同様の概念として HOMO/LUMO という言葉を用いる。HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) は分子内の電子軌道のうち、電子が占めている準位の中で最も電子に対するエネルギーが高い軌道を指す. LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) は分子内の電子軌道のうち、電子が占めていない準位の中で最も電子に対するエネルギーが低い軌道である。凝集体全体か分子内かという違いを念頭におけば、価電子帯/伝導帯と HOMO/LUMO という概念は同じものとして扱うことができる。ただし、バンドではないのでバンドギャップの代わりにエネルギーギャップという言葉を使う。

各分子のエネルギー準位を凝集体全体で見ると, ある分布を持つ[29]。この準位のゆらぎをエネルギーのディスオーダーと呼ぶ。したがって有機材料のエネルギー準位という場合、その HOMO-LUMO は各分子の準位の平均値を指している。以後 Fig.4 にあるように有機物の準位をバンド図のように描くことがある。しかしその場合でも HOMO-LUMO は全分子の平均値である。

内在キャリア

前節において半導体と絶縁体の違いが、バンドギャップの大きさの違いにあると述べた。無機半導体は半導体と呼ばれるように、室温の熱エネルギー (約 26meV) で価電子帯の一部の電子が励起され内在キャリアとして存在するため、比較的大きな伝導率を示す。一方有機”半導体”と呼ばれる有機材料のエネルギーギャップは無機半導体より大きく、室温の熱エネルギーでは HOMO の電子は励起されず、内在キャリア極めて少ない。その意味で有機材料は有機”半導体”ではなく有機”絶縁体”である。

材料の持つ導電率 σ[S/m] は

$$\sigma = en\mu \tag{1}$$

で与えられる。e は素電荷量、n は材料中の電荷密度、 μ はキャリア移動度である。式 (1) は導電率がキャリアの数と移動速度で決まることを表している。したがって絶縁体と分類される有機材料でも、キャリアの移動速度 μ は有限の値を持ち、電荷は有機材料中を伝導できる。すなわちキャリアを材料中に生成すれば、有機材料を半導体として扱うことが可能ということである。

p 型/n 型材料とドナー/アクセプタ材料

無機半導体に馴染みの深い方にとって、有機半導体における p 型/n 型もしくはドナー/アクセプタという表現は時折混乱を生じることがある。

まず、大前提として無機/有機半導体で、p 型/n 型という言葉の意味が異なる。無機半導体の場合には p 型/n 型はそれぞれ内在キャリアがホール/電子であることを意味する。別の言い方をすると半導体のフェルミレベルが価電子帯/伝導帯に近づいていると言える。一方、有機半導体の場合は前述の通り内在キャリアは存在しない。そのため本来は p 型/n 型という区別はなく、基本的に全ての有機材料は両極性である。しかし、便宜的に有機半導体の中でホールの伝導を観測しやすいものを p 型、電子を観測しやすいものを n 型と呼んでいる。

また、ドナー/アクセプタという言葉もまぎらわしい。無機半導体においてドナー/アクセプタは半導体そのものではなく、半導体に添加するドーパントである。すなわち真性無機半導体にドナーを添加すると、電子を放出するので半導体は n 型になる。逆にアクセプターを添加すると電子を受け取るのでホールが生じ、半導体は p 型になる。このため無機半導体の感覚ではドナーといえば n 型、アクセプタといえば p 型である。

一方有機半導体ではドナー/アクセプタといえば半導体そのものの性質である。つまりドナーは電子を放出しやすい=ホールを生成するので p 型、アクセプタは電子吸引性が高いので n 型である。一見すると無機/有機でドナー/アクセプタの概念が真逆になっているように見えるが、無機半導体の場合にはドナーと表現されるのがドナーをドーピングされた半導体であり、有機半導体ではドナーはドーパントそのものを指しているためまぎらわしい状況が生じているのである。

電気伝導機構

バンド伝導

無機半導体の基本的な伝導機構はバンド伝導である。無機半導体でも欠陥準位やダングリングボンドの形成するトラップ準位を介して、後述のホッピング伝導が起こりえるが、ここでは考えない。バンド構造では原子の結合に関与する価電子は価電子帯に存在するが、価電子帯の量子準位が全て詰まっている状況では、電子の移動先の準位が存在しないため、電圧をかけても電子は移動できず電流は生じない。実際には前述の通り室温において少数の価電子帯の電子が伝導帯に励起されており、価電子帯に電子の抜けた量子準位が、伝導帯に励起された電子が存在する。電子の抜けた状態をホール (正孔) と呼ぶ。この状態では価電子帯の電子は励起された電子の抜けた準位に移ることができ、また伝導帯の電子は空の準位が多数存在するためこれも可動である。そのため電気伝導を生じる。価電子帯の電子の移動はホールの移動と考えることと電気的に等価であるので、通常これを正の電荷を持ったホールの伝導として記述する。バンドを形成する状況ではキャリアは非局在化しているため、キャリアを個々に扱うことはせず、電子波として波数で記述する。

バンド伝導の移動度 μ は

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*}$$

と表現される。ここで e は素電荷量、τ は電子の平均自由行程、m^* は電子の有効質量である。バンド中を伝導する電子は、周期的な結晶を構成する原子のポテンシャルの影響を受けるので、その伝導を正確に表現することは難しいが、ポテンシャルの影響を電子の有効質量として近似すると、上式のように単純な関係が成り立つ。有効質量 m^* は結晶構造すなわちバンド構造に強く依存する。

1.6.1 ホッピング伝導 (電子性伝導)

有機半導体はバンドを形成していない。有機材料における電気伝導機構は Fig.5 のように 2 つである。

1 つはここで述べるホッピング伝導である。単純なイメージは Fig.5(a) のように電荷が不動の分子間を渡っていくというものである。

有機材料が芳香族環等のπ結合を有する部位を持つ場合、分子どうしはπ-π相互作用 (π-πスタッキング相互作用) を示す。この時平面的な芳香族環は平面を積み重ねるようにスタックする。π結合は芳香族環平面に垂直に張り出すので、凝集した分子のπ結合の重なりを介して電子遷移が起こる。隣接した分子間で次々と電子遷移が起こり、キャリアが分子上を伝導するのがホッピング伝導である。化学的にはホッピング伝導は分子が電子を受け取り、受け渡す

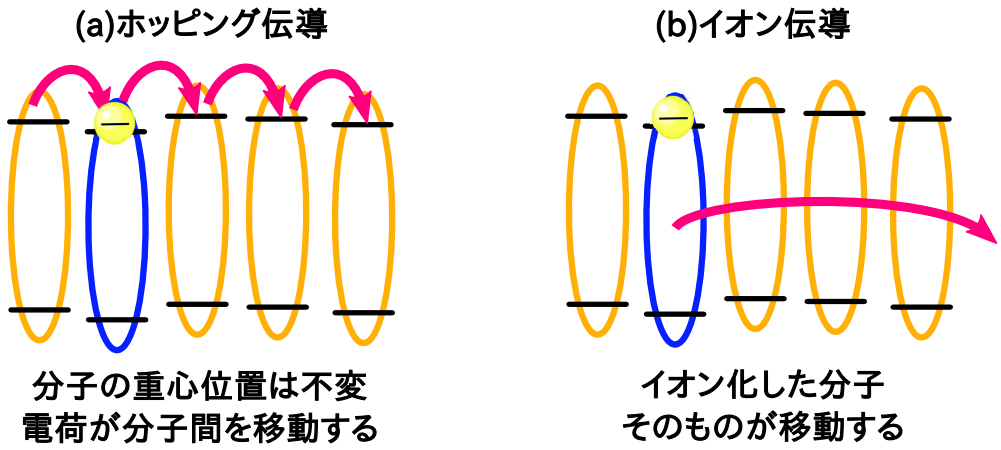


Fig.5　Carrier conduction mechanism in organic materials

反応であるから、分子が酸化、還元を繰り返しキャリアが伝導するという言い方もできる。上図では電子が LUMO レベルを介して伝導する様子を描いたが、ホールが HOMO レベルを介して伝導する場合も同様である。

電子性伝導は分子の相互作用を元にしているので, 分子の凝集状態に大きな影響を受ける。分子の凝集状態が密で分子間距離が短いほど分子間相互作用が強く、電子性伝導の速度が上がる。そのため電子性伝導のキャリア移動速度は分子の凝集の秩序性の高い結晶状態で高く (10^{-2}～10^{1}cm^2/Vs)、分子が配向を持たないアモルファス状態では低い (10^{-8}～10^{-3}cm^2/Vs)。

イオン伝導

もう 1 つの伝導機構はイオン伝導である。イオン伝導はキャリアを受け取り帯電した分子自体ののドリフト伝導である。電気的に中性の分子がキャリアを受け取り帯電するとイオン化する。イオンは印加された電界方向にドリフトで移動する。多くの場合イオン伝導の速度は以下のワルデン則に従うことが知られている。

$$\mu \times \eta^{1\sim2} = \frac{e}{6\pi r}$$

ここで μ はイオン伝導の移動度、η は系の粘性、r はイオン半径である。この式からイオン伝導は媒質の粘性が低いほど高速で、粘性が高まると遅くなる。イオン伝導は電子に比べると圧倒的に大きな分子が動くため、媒質の状態に敏感である。媒質が液体状態等の分子の運動が可能である系ではイオン伝導速度は高く、結晶状態等分子の動かない固体状態では伝導速度は小さくなる。

これら 2 種類の伝導機構のどちらが支配的になるかは分子の凝集状態と系の粘性に依っている。大まかに言えば、粘度が高く流動性のない固体中ではイオン伝導は極めて起こりにくいため、電子性伝導が支配的である。粘度が下がり液体性が強くなってくると、電子性伝導に加えイオン伝導が現れる。粘性が下がることは分子間の相互作用が弱いことを意味するので電子性伝導の移動度は低下し、逆にイオン性伝導の移動度は上がる。そのため粘性の低い系において電子性伝導とイオン伝導の移動度がほぼ等しく (10^{-4}cm^2/Vs 程度) 混在することがあり、伝導機構の決定は容易ではない。

第 2 章
デバイス作製プロセスと各種評価方法

ここではデバイス作製のプロセスと各種評価方法についてまとめる.

2.1 デバイス作製プロセス

2.1.1 基板洗浄

本論で基板洗浄と書いた場合には以下の手順で洗浄を行ったことを表す。

- 中性洗剤を用いて超音波洗浄 (5 分)
- 超純水で超音波洗浄 (5 分) を 2 回
- 2-プロパノールで超音波洗浄 (5 分)
- アセトンで超音波洗浄 (5 分)
- 2-プロパノールで超音波洗浄 (5 分)
- 加熱したアセトンで洗浄
- UV オゾンクリーナーで洗浄 (20 分)

有機デバイスは基板洗浄の影響を強く受けるため洗浄は重要である。まず中性洗剤を用いて、電気的なショートの原因となる細かなパーティクルを除く。

続いて水系の 2-プロパノールと油系のアセトンで、イオン性と油脂性の不純物を除く。最後にアセトンを加熱して洗浄する。これは熱したアセトンの高い溶出力で不純物を除くとともに、結露することなく基板を乾燥するためである。

最後に UV オゾン洗浄で残留不純物を分解し除去する。この処理は基板を親水性にするので、成膜に用いる溶媒によっては行わない。

2.1.2 電極およびバッファ層形成

Indium-Tin Oxide： ITO

4mm 角のパターンを持つ ITO 付きガラス基板は購入したもの (イーエッチシー) をそのまま用いた。

特殊なパターンが必要な場合は，ITO が 10cm 角のガラス基板全面にスパッタ成膜されたものを購入し (ジオマテック)、エッチングにより電極パターンを形成した。

バッファ層

電極と有機層の間のバッファ層として MoOx，ZnO，PEDOT:PSS を用いた。

MoOx は純度 99.99% の蒸着ソースを用いて真空蒸着により成膜した。成膜レートは 0.1Å/sec である。

ZnO は DC スパッタリングにより成膜した。純粋な ZnO は導電率が低く DC スパッタリングに適さないので，微量の Al が添加されたターゲットを用いた。成膜レートは 0.4Å/sec である。得られた膜は半導体性であった。

PEDOT:PSS は導電性高分子ポリマーである。水溶性分散液として販売されており，本研究では Clevios P VP AI 4083(Heraeus) を用いた。成膜は PEDOT 水溶液:エタノール=4:1(w/w) の溶液を 0.2μm の親水性セルロースアセテートフィルタを通した後、3000rpm,30sec でスピンコートし、150 ℃で 5 分間の加熱乾燥をした。膜厚は約 20nm である。

金属電極

Al、 MgAg、 Ag を用いた。いずれも真空蒸着法で成膜した。パターンの形成にはメタルマスクを用いた。成膜は 4×10^{-4}Pa の真空下、1Å/sec (材料により多少上下する) で行なった。

2.1.3 有機層の成膜法

スピンコート法

有機物は溶媒に溶解させ、パーティクルを除くため 0.2μm の PEFT フィルタを通してから使用した。

スピンコートによる成膜の可否は、基板と溶媒の濡れ性、溶媒の沸点、材料の溶解性で決まる。濡れ性が悪い場合には溶液がはじかれ膜にならないので、基板の表面処理等を行うか溶媒を変える。ある程度は経験的に溶媒を選択することも可能であるが、条件の最適化は溶媒や溶液濃度を変えて試行錯誤するしかない。得られる膜厚は溶液の濃度と回転数で制御した。

ガラスセル

Fig.6 にガラスセルの作製法と、材料の注入を図示した。ガラスセルは電極のついた 2 枚のガラス基板を貼り合わせた構造である。貼り合わせにはガラススペーサを分散した紫外線硬化ボンドを用い、セルギャップ厚はスペーサのサイズによりコントロールした。

ガラスセルへの材料の注入は、ガラスセルを材料の等方相温度に加熱し、ギャップの端に材

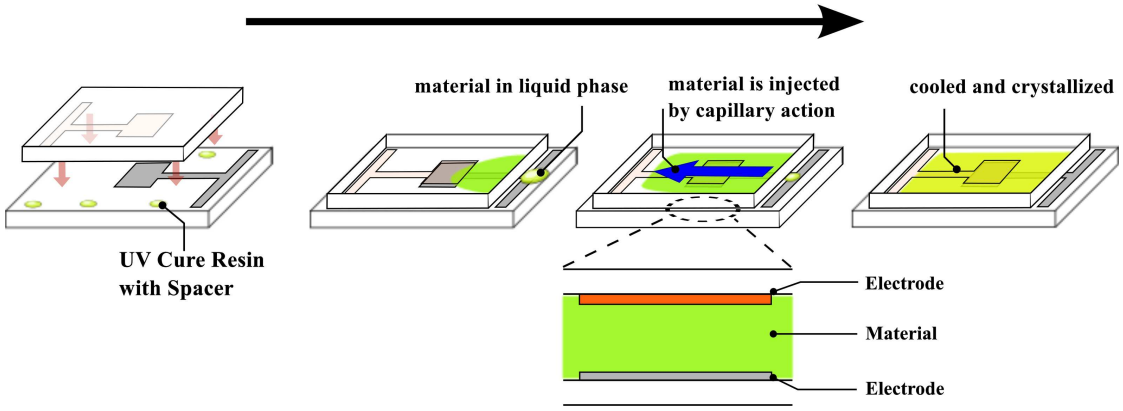


Fig.6　Schematic illustration of fabrication process of glass cell, and injection of a material into the cell.

料を載せた。材料は液体に相転位し、毛細管現象によってギャップ中に注入される。2 つの電極間に材料が浸透し、薄膜を形成する。注入の完了後、ガラスセルを冷却し、材料を結晶化させた。グローブボックス中でこのプロセスを行なった場合は、セルの 4 辺をエポキシボンドで封止し、水分と酸素の影響を除いた。

2.2　物性評価の方法

2.2.1　DSC、偏光顕微鏡: 熱物性および液晶性の評価

Differential Scanning Calorimetry(DSC) は、材料の相転移に伴う熱量の変化を測定試料と標準試料との熱量差として測定する。DSC による測定は液晶の研究では広く一般的に行われ、本論でも試料の相転移温度の測定に用いた。また、相転移にともなう熱量の大きさから、発現した相の秩序性の高低をある程度類推することもできる。用いた装置は DSC-60(島津製作所) である。測定は窒素ガス雰囲気下でアルミニウムクリンプセルを用いて行った。

偏光顕微鏡観察は液晶材料の研究に必須である。液晶分子は光学的に異方性を持ち、材料中を透過した偏光の位相を乱す。偏光顕微鏡は 2 枚の偏光子の間に試料を置き、偏光の位相のずれを観察する。各液晶相はそれぞれ特徴的な偏光顕微鏡像 (テクスチャ) を持っており、液晶相の同定に利用可能である。観察は偏光顕微鏡 ECLIPSE LV100POL(ニコン) を用いた。

2.2.2　吸収スペクトル、 PL スペクトル、 EL スペクトル: 光物性の評価

本論で扱う π 電子系芳香族材料の光吸収は、 HOMO から LUMO への電子遷移に対応した π-π * 遷移と、ヘテロ芳香族のように窒素 N を含む分子での、N の非共有電子対のうち 1 個の電子が π*軌道へ遷移する n-π * 遷移が主である。有機分子の電子状態は、その凝集状態に強く依存しており、光吸収スペクトルの違いから凝集状態の違いや分子の電子状態を議論することが可能である。また、太陽電池用の材料は太陽光を吸収する必要があり、材料の適性の判断にも用いた。OLED 用の材料の場合には、自身の発光を吸収しない材料の選定に使用した。測定は日立分光光度計 U-3900H(日立ハイテクノロジーズ) で行なった。

光ルミネセンス (Photo-luminescence: PL) スペクトルは、材料からの発光であり OLED に特に重要である。光励起-輻射失活過程を観察する。測定は 365nm の励起波長で、マルチチャンネル検出器 PMA-11(浜松ホトニクス株式会社) で行なった。

エレクトロルミネセンス (Electro-luminescence: EL) は光励起の PL と異なり、電荷の注入-再結合-輻射失活過程である。OLED の EL スペクトルから、素子の発光がどの分子に由来するかを知ることができる。測定は分光放射計 SR-3A(TOPCON) を用いた。

2.2.3　Time-of-Flight 法: 電荷輸送の評価

Time-of-Flight(TOF) 法は材料内に少数のキャリアを光生成し、その伝導を観察する手法である。外因的な要因を極力除いた測定が行えるため、材料のバルクの移動度を見積ることがで

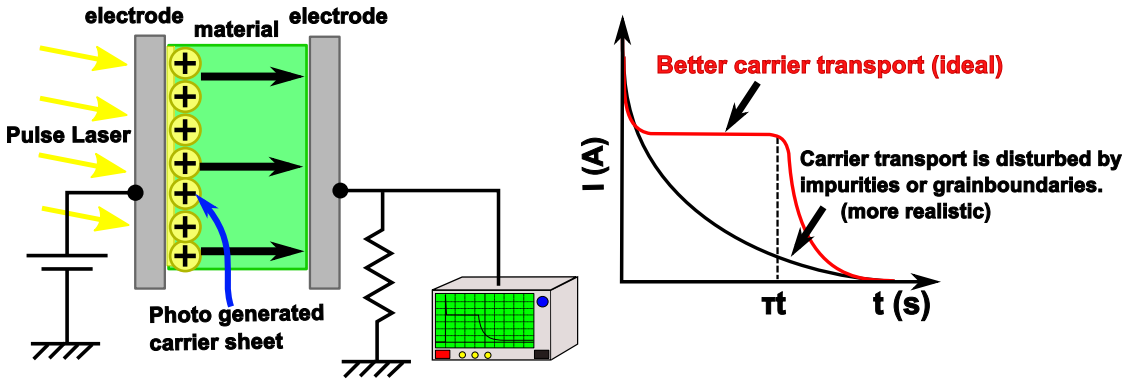


Fig.7　Experimental setup for the time-of-flight measurement. Material is sandwitched by a pair of electrodes. When a pulse laser is illuminated from one side of the electrde, carrier sheet is generated, and couducted by an applied volatage. The carrier conduction is measured as a displacement current with an oscilloscope. Ideal transient photo-current has a kink point like a red line; however in many cases, we just obtain the current like black line owing to the grain boundaries and impurities.

きる。古くから知られた方法であるが、得られる情報は多く有機材料の電荷輸送評価に有用である。

試料は 2 つの電極で挟まれる。片側の電極側から試料が吸収を持つ波長のパルスレーザ (パルス幅 1ns 以下) を照射すると、電極近傍の分子が光励起され緩和過程を経た後に励起子が形成する。電極間に電界をかけ、励起子が解離して生じた電子と正孔をそれぞれドリフトで逆方向へ伝導させる。片方のキャリアは解離後すみやかに電極に到達するため電流には寄与せず、もう片方のキャリアは, 対向電極まで伝導する。このとき、電極間を電荷が動くので, 電極間の電束密度が変化し、変位電流が生じる。これを過渡光電流としてオシロスコープを用いて観察する。

理想的な TOF 波形は Fig.7 の赤線である。光生成したキャリアが対向電極に達した時間（トランジットタイム: τ）に対応したキンク点（波形の肩）が見える。この波形ではキンク点からキャリア移動度を見積ることができる。しかし、黒線のようにキンク点の見えない波形になることも多い。主な原因は材料中の不純物やグレインバウンダリにキャリアがトラップされるためである。トラップ/デトラップしながら伝導する過程でキャリア密度が分散し対向電極に達する時間が揃わない。したがって明確なキンク点が現れなくなる。

このことから TOF 法で良好な電荷輸送を観察するためには、1. 材料の純度を限りなく高める、2. キャリアの分散を小さくすることが必須である。純度に関しては 1ppm というオーダーでも過渡光波形に影響することが知られており [30]、精製を繰り返すなどし極めて高純度な試料を得る必要がある。逆に TOF 法は不純物に敏感な性質から試料中の不純物の検出に利用できる [31]。キャリアの分散を小さくするにはトラップをなくすことはもちろんのこと、光照射

直後に形成されるキャリアを電極近傍に集中させなくてはならない。そのため材料の吸光度から計算される光の浸透深さが電極間隔の 10 分の 1 以下になるように素子を作製しなくてはならない (10 分の 1 は理論的根拠ではなく経験則である)。

キャリアの走行速度 υ[cm/s] は、電極間にかかる電圧を V[V]、電界強度 E［V/cm］、電極間距離 d[cm] として、

$$\upsilon = \mu E = \mu \frac{V}{d} \tag{2}$$

である。キンク点が明らかに見えたとき, トランジットタイム τ[s] はキャリアが電極間 d を走行し対向電極に到達するのにかかる時間である。したがって

$$\tau = \frac{d}{\upsilon} = \frac{d^2}{\mu V} \Longleftrightarrow \mu = \frac{d^2}{\tau V} \tag{3}$$

で与えられる。トランジットタイム τ が得られると, キャリア移動度 μ[cm^2/Vs] が求められる。

本研究では励起光源として波長 337nm の N_2 レーザーを用いた。パルス幅は 600ps である。電圧波形の測定には 2ch のデジタルオシロスコープ DS-4262(岩崎通信機) を用いた。

2.3　デバイスの評価

2.3.1　AFM: 薄膜の表面形状の評価

薄膜の表面形状の観察は原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) で行なった。AFM はプローブ先端と薄膜表面の間に働く原子間力を検出し、表面形状を観測する。有機材料は機械的な摩擦に弱いので、タッピングモードを使用した。タッピングモードでは、振動するカンチレバーの周波数が原子間力によって変わることを利用して表面形状を得る。

2.3.2　XRD: 分子配向の評価

有機材料の分子配向は X 線回折 (X-ray Diffraction: XRD) により測定した。試料中の原子が周期構造を持つ場合、入射 X 線はブラッグの条件を満たして干渉する。結晶性を有する有機材料では、分子配向や凝集の決定に広く用いられる。本論では、CuK α 線 (λ =0.15418nm) を X 線源とし、1 次元の回折パターンを測定した。

2.3.3　FET の評価法

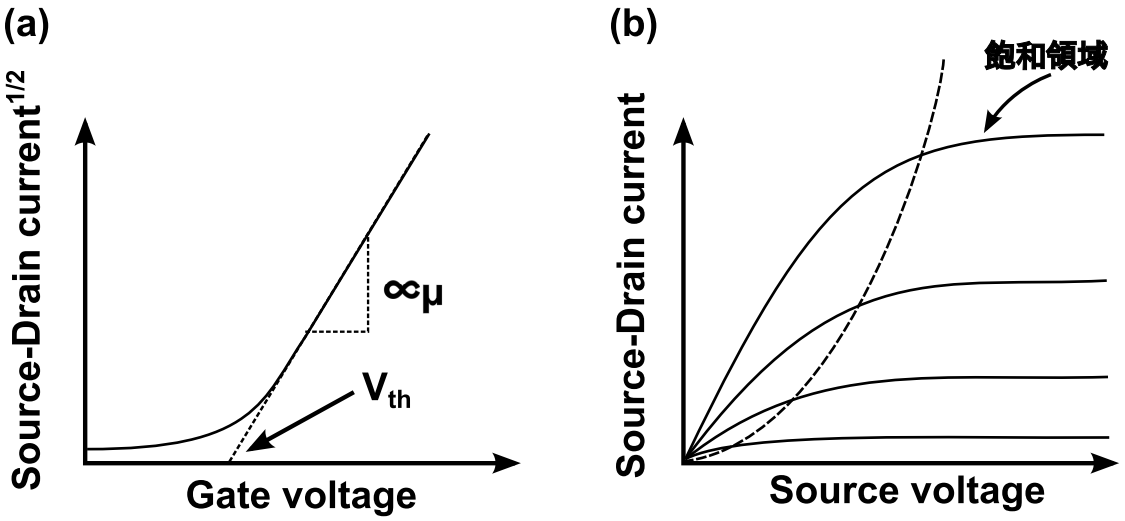


Fig.8　Typical characteristics of organic thin film transistor. (a) Transfer characteristics. (b) Output characteristics.

無機半導体と有機半導体はその性質が大きく異なるが、有機電界効果トランジスタ (Field Effect Transistor: FET) の評価は、無機 MOSFET の動作原理にもとづいてなされる。

トランジスタはソース、ドレイン、ゲート電極を持つ 3 端子素子である。主として解析される特性は、Fig.8(a)、(b) の伝達特性と出力特性である。伝達特性は、ソース/ドレイン間電圧を

一定にし、ゲート電圧を変化させた際のソース-ドレイン間電流の測定結果である。Fig.8(a) の縦軸はソース-ドレイン電流の平方根である。というのも、十分にゲート電圧がかかりチャネルにキャリアが蓄積された、飽和領域といわれる状況では、ソース-ドレイン電流 I_{sd} は

$$I_{sd} = \frac{WC\mu}{2L}(V_g - V_{th})^2 \tag{4}$$

で与えられ、電流値の平方根がゲート電圧と一次の比例関係にあるためである。W はチャネル幅、L はチャネル長、C はゲート絶縁膜の容量、μ は移動度である。このように電流値の平方根で伝達特性を描くと、近似直線の傾きから移動度を算出できる。有機 FET の分野では、基本的に飽和領域の移動度が議論される。近似直線の x 切片がしきい電圧 V_{th} で、トランジスタ動作の ON/OFF の境である。

Fig.8(b) が出力特性である。これはゲート電圧を一定にし、ソース-ドレイン電圧を変化させた際のソース-ドレイン電流である。破線より左のソース-ドレイン電圧が小さい領域を線形領域、破線より右を飽和領域と呼ぶ。線形領域の立ち上がりが直線から外れると、ソース/ドレイン電極と有機層とのコンタクトに問題があるとされる。

2.3.4　OLED の評価法

有機発光ダイオード (Organic Light Emitting Diode: OLED、有機 EL とも) の評価は、電流-電圧特性の測定と発光輝度の測定が主である。有機半導体は内在キャリアが極度に少ないため、OLED の電流-電圧特性は電極からの注入キャリアに支配されている。

電界が小さい領域では電流値 J はいわゆるオームの法則にしたがい、

$$J = en\mu E \tag{5}$$

である。e は素電荷量、n はキャリア数、μ は移動度、E は電界強度である。この場合のキャリアは極少数の内在キャリアと、電極から熱活性的に注入されたキャリアである。

さらに電圧がかかると、電極と有機層との注入障壁が電界で低減される、ショットキー注入の領域に入る。電界のポテンシャルによってエネルギー障壁が押し下げられ、実効的なエネルギー障壁が低減され、障壁を越えるキャリアの数が増える。その条件下での注入特性は以下の式のように電界の依存性を持つ。

$$J \propto T^2 \exp[-\frac{e\phi_b}{\kappa T}] \exp[\frac{e\sqrt{eE/4\pi\varepsilon_r}}{\kappa T}]$$

ここで κ はボルツマン定数、T は温度、ϕ_b は電界のないときの障壁高さ、ε_r は有機物の比誘電率である。一定温度で測定を行うと電流密度が電界の平方根に依存する。この比例関係か

らショットキー注入が起こっていると判断されることが多い。また、電流-電圧特性の温度依存性をとり、ある電界強度での ln(J/T^2)-1000/T の関係を描くと直線関係が現れる[32–34]。その直線の傾きが $e\phi_b$ であるから、温度依存性を測定することで電界がかかっていないときの障壁高さ ϕ_b が見積もられる。ただし、この場合は移動度も温度依存性を持つことが多く、解析は容易ではない。

ショットキー効果によって電極からのキャリアの注入が促進されると、最終的に電流値は空間電荷制限電流 (Space Charge Limited Current: SCLC) で律速される。SCLC は、キャリアが注入され対向電極に達する量よりも、電極から新たに注入されるキャリアの量が多くなると生じる。この状況ではキャリア注入電極近傍に電荷が蓄積し、蓄積した電荷の作る電界によってキャリアの注入が支配される。この時、

$$J = \frac{9}{8}\mu\epsilon\frac{V^2}{L^3}$$

が成り立つ。L は電極間距離である。この式からも移動度を求めることが可能ではあるが、移動度が電界依存性を持たないことが前提である。

2.3.5　有機薄膜太陽電池の評価法

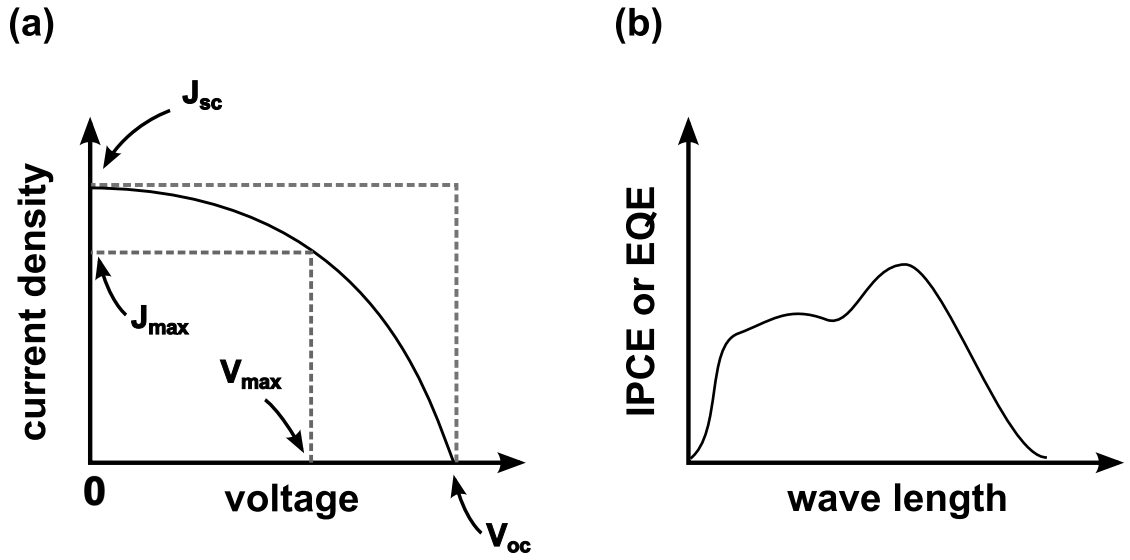


Fig.9　Typical characteristics of organic thin film solar cell. (a) J-V characteristics under light illumination. (b) Incident photon to current efficiency (IPCE) or external quantum efficiency (EQE) spectra.

有機薄膜太陽電池の評価法は、無機太陽電池と同様である。

Fig.9(a) が典型的な光照射下の J-V 特性である。光源には Xe ランプか、ソーラーシミュ

レータを用いる。印加電圧が 0 の時、つまり短絡回路 (Short Circuit) 状態の電流値を短絡電流 J_{SC} と呼び、電流が 0 の時、つまり開回路 (Open Circuit) 状態の電圧を開放電圧 V_{OC} と呼ぶ。これら 2 つの測定値は、太陽電池特性の評価パラメータとして一般的に議論される。もう 1 つの重要なパラメータはフィルファクター FF である。FF は Fig.9(a) 中に描かれた 2 つの四角形の比であり、

$$FF = \frac{J_{max}V_{max}}{J_{SC}V_{OC}}$$

である。分母は理想的な最大出力であり、分子は実際の最大出力である。したがって FF は理想と現実の差を表しており、1 に近いほど良い特性である。太陽電池の変換効率 η は以上のパラメータと、入射光強度 P_{light} を用いて、

$$\eta(\%) = \frac{J_{max}V_{max}}{P_{light}} \times 100 = \frac{J_{SC}V_{OC}FF}{P_{light}} \times 100$$

と算出される。

変換効率を入射光の各波長ごとに求めた Fig.9(b) の測定も行われる。縦軸は電流から計算されるキャリア数を入射フォトン数で除したものであり、入射フォトンがどれくらいの割合でキャリアに変換されるかを表す。この値は外部量子収率 (External Quantum Efficiency: EQE) と呼ばれ、EQE をスペクトル表示したものは IPCE(Incident Photon to Current Efficiency) スペクトルである。しかし、この使い分けはあいまいで文献によって異なる。本論では IPCE と呼ぶ。

第 3 章
薄膜トランジスタへの展開

本章では、QuaterThiophene 誘導体をモデル材料として、液晶物質の多結晶薄膜をスピンコート法で形成することを試みた。液晶相を経由させることで、基板全面に容易に多結晶薄膜を得ることができた。得られた多結晶薄膜の電荷輸送は、Time-of-Flight 法を用いて評価した。結果として液晶物質の多結晶薄膜においては、キャリアの伝導に対するグレインバウンダリの影響が低減されていることを実証した。

次に、スピンコート法で得られた液晶物質の多結晶薄膜を、薄膜トランジスタの半導体層に適用し評価した。結果として真空蒸着で作製された素子に匹敵する高い移動度を得た。これは多結晶薄膜中のグレインバウンダリの影響が少ないことが要因である。最後に Time-of-Flight 法から求まるバルク移動度と、FET 移動度を比較し、側鎖アルキル鎖の長さと移動度の相関を明らかにした。

3.1　有機薄膜トランジスタ概説

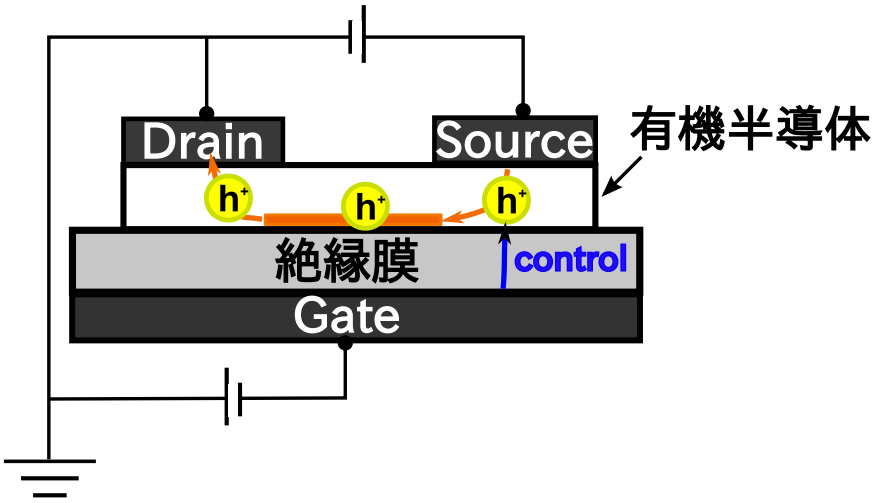


Fig.10　Schematic illustration of device operation of OFETs.

有機電界効果トランジスタ (Organic FIeld Effect Transistor) はその名の通り半導体層に有機材料を用いたトランジスタである。Fig.10 にデバイス駆動のメカニズムを描いた。有機半導体の場合は内在キャリアが存在しないため、無機半導体における空乏層/反転層のメカニズムではない。ゲート電極に印加した電界で、ソース電極付近のポテンシャルが変化し、電極から有機層への電荷注入障壁が変わる。すなわちゲート電圧によってソース電極からキャリアを有機層へ注入する。十分大きなゲート電圧がかかると電極から多数のキャリアが有機層に注入され、絶縁膜と有機層界面に伝導チャネルを形成する。これが ON 状態である。したがってホールを注入しやすい p 型の有機半導体を用いると、トランジスタは p 型で動作する。

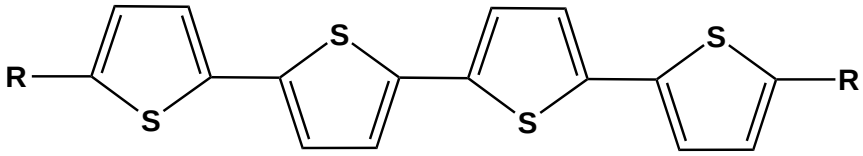
伝導チャネルは絶縁膜界面の数層の有機層に形成されるため[35–37]、有機 FET の特性は界面に影響される。たとえば SiO_2 表面は多数の OH 基が存在しており、これがしきい値シフトや特性のヒステリシスを生じさせることが知られている[38]。事実作為的に SiO_2 表面を SAM 膜 (Self-assemble mono layer) で修飾すると、トランジスタ特性の ON 電流やしきい値をコントロールすることができる[39]。

最も古くに有機半導体の電界効果移動度が示されたのは 1984 年の報告である[40]。三種類のメロシアニン誘導体が用いられ、その移動度が 10^{-7} から 10^{-5}cm^2/Vs であることが示された。1994 年には有機材料の特徴を生かしたオール有機トランジスタがフランスのグループから報告され、フレキシブルやプリンタブルエレクトロニクスが可能であることが示されたが、素子特性は十分でなかった[41]。その後 1997 年に芳香族化合物であるペンタセンの多結晶を

用いて a-Si に匹敵する 0.7cm^2/Vs が達成された[42]。近年では低分子系の材料、高分子系の材料ともに移動度 10cm^2/Vs に近い値が得られている[5,43]。

本論では p 型駆動で、ホール伝導に関して議論するが、それはここで扱う材料がホール注入が容易であることによる。有機 n 型トランジスタは、1. LUMO レベルの深い材料を用いて、2. 低仕事関数の電極を形成し[44,45]、3. 注入された電子が絶縁膜界面でトラップされないよう、SiO_2 を有機絶縁膜に代える[46,47] と実現可能である。

3.2　モデル材料



R= C_4H_9, C_6H_{13}, C_8H_{17}, $C_{10}H_{21}$

Fig.11　Chemical structure of quaterthiophene derivatives.

モデル材料として QuaterThiophene(以下 QTP と略す) 誘導体を選んだ。QTP の化学構造を Fig.11 に示す。Fig.12 は、8-QTP-8 (5,5”’-dioctyl-2,2’:5’,2”:5”,2”’-quaterthiophene) の DSC 測定結果である。QTP 誘導体は広い温度域に高次の液晶相 (スメクチック G 相: SmG) を持つ。Table.2 に QTP 誘導体の相転移挙動をまとめた。

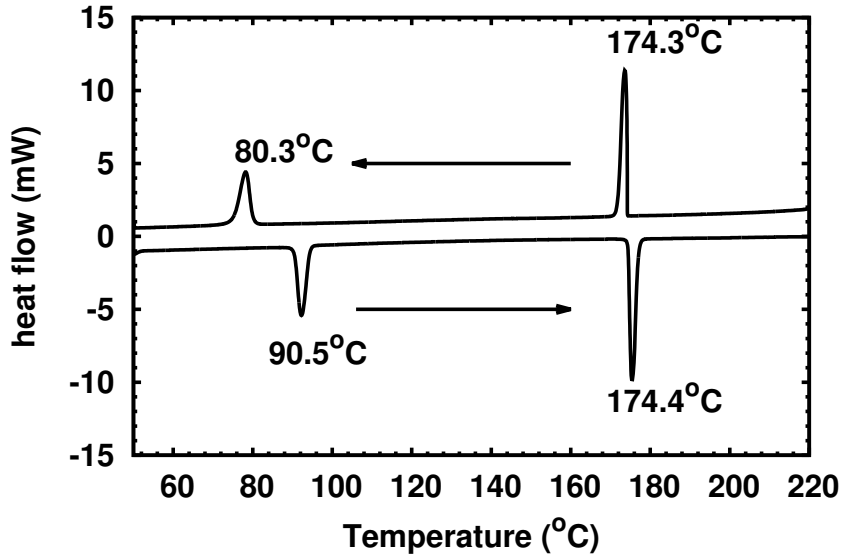


Fig.12　DSC chart of 8-QTP-8. Both cooling and heating rate was 5 ℃/min. 2.96mg of the material was used.

アルキル鎖の長い誘導体ほど、液晶相温度域が狭い。結晶-液晶転移温度が上がり、液晶-等方相転移温度が下がっている。

相転移温度は、コア部の結晶化力と結晶化を抑制する側鎖部の影響の関係で決まる。一般にコア部の相互作用が強い材料ほど等方相転移温度が高く、大きな熱エネルギー下でも結晶を保つ。QTP 誘導体も、アルキル鎖が短く側鎖の影響が少ない 4-QTP-4 が最も高い等方相転移温

table.2 Phase transition behavior of quaterthiophene derivatives determined by DSC.

4-QTP-4	Cryst.	79.6	SmG	183.8	Iso.
6-QTP-6	Cryst.	84.6	SmG	180.8	Iso.
8-QTP-8	Cryst.	90.5	SmG	174.4	Iso.
10-QTP-10	Cryst.	99.8	SmG	169.4	Iso.
12-QTP-12	Cryst.	105.5	SmG	163.2	Iso.

度を示す。結晶-液晶の転移挙動はアルキル鎖の影響に加え、液晶相の凝集秩序に強く影響されるため、側鎖の長さとの相関は一概には言えない。QTP の場合には側鎖が短いほど、結晶転移温度が小さい。

不純物の影響を低減するため、材料は精製し評価した。側鎖を持つため液晶材料の昇華性は弱く、昇華精製よりも化学的な溶液法の精製が有効である。シリカゲルカラムクロマトグラフィーと再結晶法により精製を行なった。QTP 中の不純物はその酸化物であると考えられるが、不純物と材料の Rf 値 (極性) が近く、低極性溶媒を用いたカラムクロマトグラフィーでは不純物を分離出来なかった。そこで、展開溶媒として極性の最も小さい n-ヘキサンを用いた。QTP 誘導体は室温で n-ヘキサンへの溶解性が不十分なので、溶媒とカラムクロマトグラフィーの系全体を加熱しながら精製を行なった。カラムクロマトグラフィーで大部分の不純物を除いた後、エタノールと n-ヘキサンでそれぞれ再結晶を行い、さらに高純度化した。全ての誘導体を同様に精製した。

3.3　液晶相を利用した多結晶薄膜の作製と評価

液晶相を経て結晶化させると、グレインバウンダリの影響の小さい多結晶薄膜が期待できる。別材料ではあるが、本研究室では液晶相を多結晶相薄膜形成の前駆体として用いることにより、スピンコート法で均一かつ高移動度を示す多結晶薄膜を得られることを報告している[48,49]。これは液晶相を経由した多結晶薄膜の形成が、溶液からのスピンコート法で有用であることを示している。本節では QTP 誘導体を薄膜トランジスタへ適用することを目標に、液晶相を利用した均一かつ高品質な薄膜の形成を試みた。

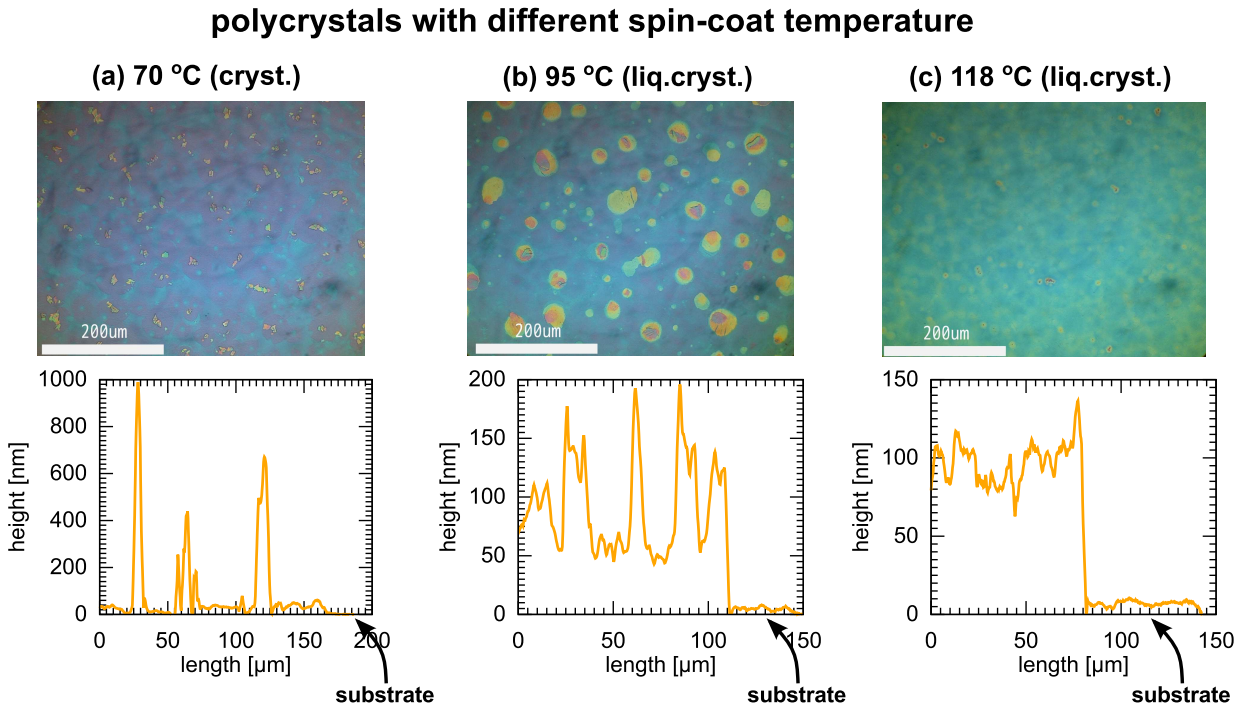


Fig.13　Microscope images of 8-QTP-8 thin film fabricated by spin-coating under various temperature condition. (a) Under 70 ℃ (crystalline phase). (b) Under 95 ℃ (Liquid crystalline phase). (c) Under 118 ℃ (Liquid crystalline phase). Spin-coating was carried out with 1wt% diethylbenzene solution at 3000rpm for 30s. Below each photograph, a profile section determined by laser micrograph was shown. Under 70 ℃, the resulting film didn't cover the whole substrate, and there were numerous cluster of polycrystal. On the other hand, under 95 and 118 ℃, thin films completely covered the substrate.

Fig.13 が 8-QTP-8 のスピンコート多結晶薄膜の顕微鏡観察結果とレーザ顕微鏡による断面プロファイルである。スピンコート時の温度を、8-QTP-8 が結晶状態である 70 ℃、液晶状態である 95,118 ℃と変化させた。QTP 誘導体は汎用溶媒への溶解性が低いため、高温まで加熱可能な高沸点溶媒ジエチルベンゼンを選択した。濃度は 1wt% である。スピンコータをオーブ

ン内に設置し、基板周囲の雰囲気温度と溶液を加熱して 3000rpm、30s でスピンコートした。

Fig.13(a) が 8-QTP-8 が結晶である 70 ℃でスピンコートした結果である。水色の部分が薄膜化した 8-QTP-8、紫色の部分は基板の SiO_2 である。8-QTP-8 の微結晶が膜中に散見され、その周りでは基板表面が見えることから、薄膜が基板全面を覆っていない。断面プロファイルにも微結晶部分が観察された。溶液から直接結晶が析出したため微結晶が成長し、その周囲で薄膜の形成が起こらなかったためと推測した。

一方スピ ンコート温度を 8-QTP-8 の液晶相温度まで上昇させると、Fig.13(b) の薄膜が得られる。基板表面は露出せず、薄膜が基板全面に形成された。断面プロファイルから、一部膜が分厚くなっている部分があるが、基板上に約 50nm の薄膜が形成されている。液晶相温度でのスピンコートなので溶液の乾燥にともない液晶相の薄膜が形成、その後膜全体が結晶転移したと考えられる。つまり液晶相を経由することで、溶液状態から直接の再結晶による微結晶の析出が抑制された。数十 μm 径の黄色い部分は薄膜を加熱し dewetting すると生じる凝集構造に近く、液晶が析出した際に分子の凝集が一部起こっていることを示唆する。ただし QTP は高次の (分子間相互作用の強い) 液晶相を示すため、凝集は限定的である。スピンコート温度を 118 ℃まで上げるとより均一な表面を持つ薄膜が得られた。温度の上昇により溶媒の蒸発速度が上がり、膜厚が約 100nm に増加した。

有機薄膜トランジスタでは絶縁膜と有機薄膜界面の 1〜2 分子層 (数 nm) にチャネルが形成される [35–37]。さらにトップコンタクト型素子の場合、厚い膜は電極からチャネル部までの直列抵抗を増大させ、コンタクトが悪化する問題がある [50]。そのため完全に均一ではないが、基板全面が覆われた 95 ℃を製膜条件とした。

Fig.14 が 95 ℃で成膜した膜の XRD 測定結果である。2θ=2.78^o のピークから計算される d-spacing 31.8Å は 8-QTP-8 の分子長に一致する。したがって 95 ℃でスピンコートした薄膜中で 8-QTP-8 分子は基板に対して完全に垂直配向である。これは基板面内の電気伝導を利用する薄膜トランジスタにとって理想の配向状態である。なぜなら Fig.14 インセットにあるように、垂直配向薄膜では分子間のπスタッキングの方向が基板と同一面内であるため、基板に沿ったキャリア伝導に優れるからである。

Fig.15 が液晶相を経由してスピンコートした多結晶薄膜と、溶液成長した結晶の XRD 測定結果である。材料はアルキル鎖の短い 4-QTP-4 を用い、スピンコート膜は 1wt% のジエチルベンゼン溶液で 75 ℃の液晶相温度下で成膜した。溶液成長は n-ヘキサンに 4-QTP-4 を溶解し、2 ヶ月かけて徐々に溶媒を揮発させた。液中に生じた板状の結晶をスパチュラを用いてすくい取り、基板に載せ測定を行なった。

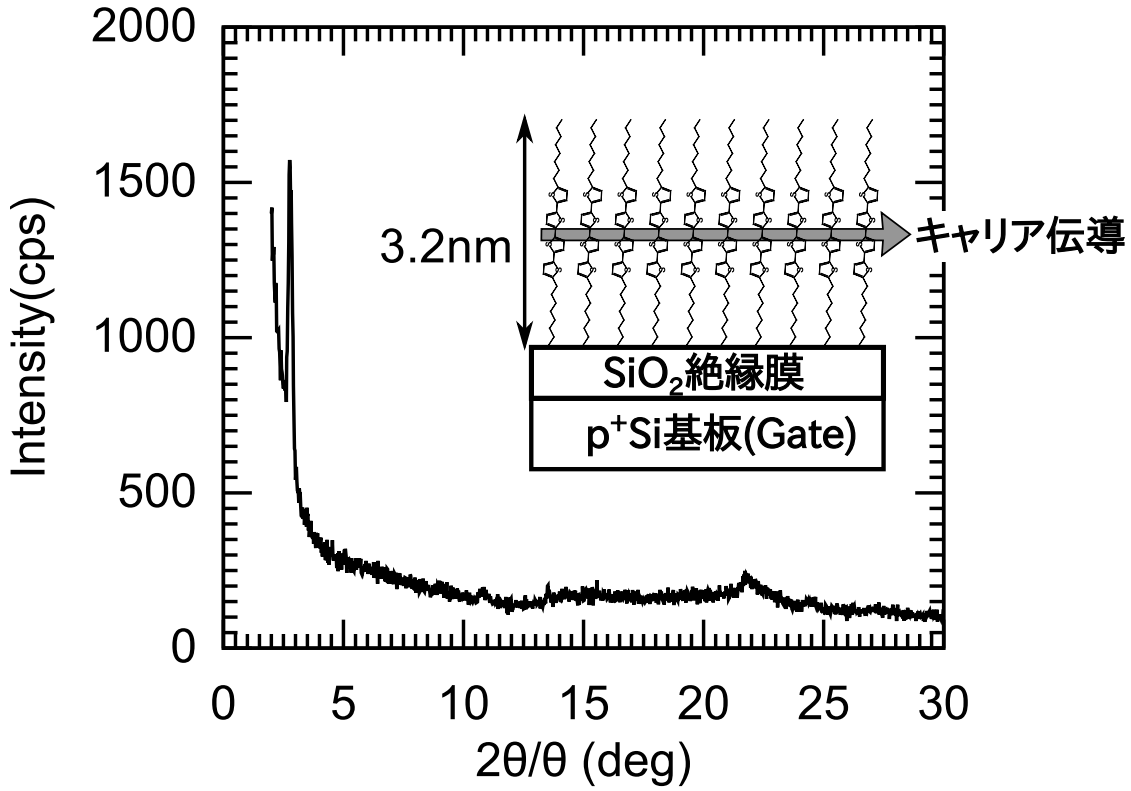


Fig.14 XRD pattern of poly-crystalline thin film of 8-QTP-8. The film was fabricated by spin-coating which was carried out at 95 ℃, 3000rpm for 30s. 1wt% diethylbenzene solution was used. Sharp peak at 2θ=2.78^o was observed. The d-spacing calculated from this peak is 31.8Å which is corresponding to the molecular length of 8-QTP-8. This result means the molecules set perpendicular in this thin film, which orientation is suitable for FET, because the derection of π-π interaction agrees with the current flow direction of FET.

Fig.15(a) にあるように、液晶相を経由することで、アルキル鎖の長さによらず容易に多結晶薄膜が得られる。XRD 測定結果に低角側から鋭いピークが現れた。このピークから計算される d-spacing 23.4Å は 8-QTP-8 の場合と同様に 4-QTP-4 の分子長に一致した。したがって膜中の分子配向は垂直である。一方溶液成長させた板状結晶の XRD 測定結果は、垂直配向を示すピークがより高次まで現れた。これは主に結晶の厚さが mm オーダーと厚いことによる。

溶液成長した結晶中では、分子が最安定な配置を取っていると考えられる。溶液成長の結晶のピークと同じ位置にスピンコート膜でもピークがあることから、スピンコートで高速に溶媒を揮発させた場合でも得られる膜中の分子配置は最安定な状態にあり、高い秩序性を持っていると考えられる。これは溶媒が揮発した直後に液晶相の薄膜が現れ、その段階である程度の凝集秩序が生じるためである。つまり液晶相を経由したスピンコート法は、均一な薄膜の形成も容易で、さらに得られる結晶の秩序性も高い優れた方法である。

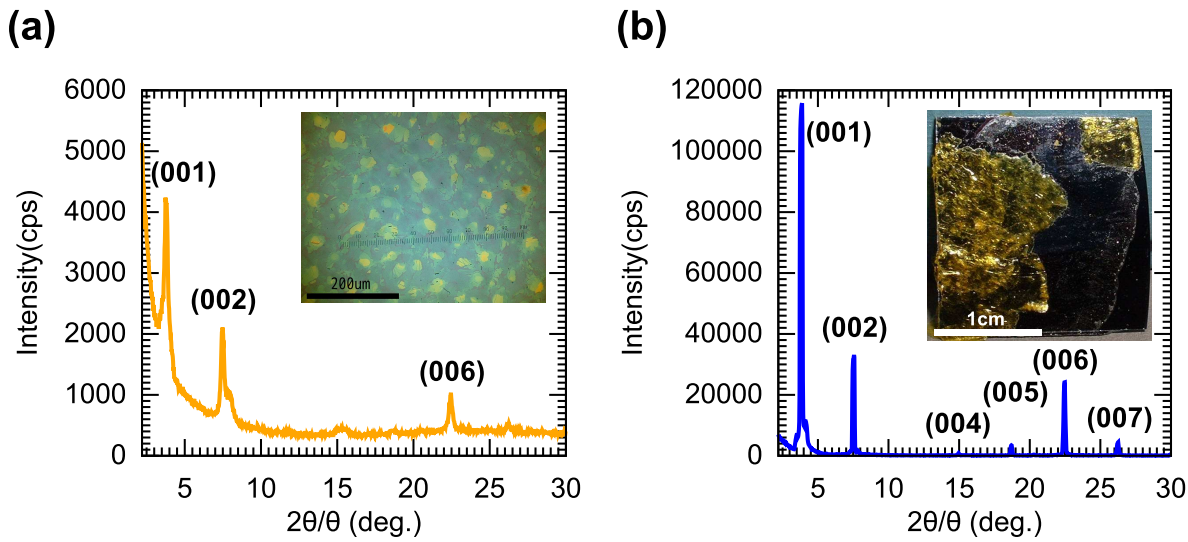


Fig.15　(a) XRD pattern of poly-crystalline thin film of 4-QTP-4. The film was fabricated by spin-coating carried out at 75 ℃, 3000rpm for 30s. 1wt% diethylbenzene solution was used. (b) XRD pattern of polycrystal of 4-QTP-4. This polycrystal was grown in n-hexane solution which was slowly evaporated during 2 month. In both cases, sharp peaks appeared, which is corresponding to perpendicularly molecular orientation.

3.4　Time-of-Flight 法による電荷輸送評価

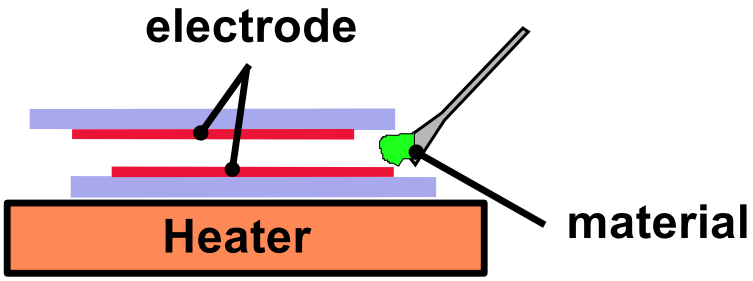


Fig.16　Schematic illustration of injection process of material into glass cells. Glass cell is heated at isotropic temperature: material put at the edge of the cell is melting and injected by capillary action. This process naturally causes crystallization via liquid crystal phase.

前節で、液晶相を経由させることで、垂直配向かつ結晶性に優れた多結晶薄膜が得られることを示した。ここでは液晶物質の多結晶薄膜中のグレインバウンダリがキャリア伝導に与えるの影響を Time-of-Flight 法を用いて調べた。Time-of-Flight 法に用いるガラスセルは、Fig.16 のように、2 枚のガラス基板が組み合わさったものである。材料を注入する際、ガラスセルは材料の等方相温度まで加熱される。したがって、セルの端に材料を接触すると、直ちに融け、液状となった材料は毛細管現象によってセル中に浸透する。注入が等方相で成されるため、結晶化させるために冷却する過程で自然と液晶相を経由して多結晶化できることがポイントである。

Fig.17(a) が、8-QTP-8 の Time-of-Flight 法による電荷輸送特性の測定結果である。測定サンプルは 22μm のガラスセルに、等方相温度にて材料を注入して作製した。等方相、液晶相、結晶相の測定温度と電圧は、それぞれ 205 ℃/70V、110 ℃/10V、24 ℃/20V である。等方相、液晶相、結晶相で非分散型の波形が得られた。キャリアの輸送時間を表すキンク点から、移動度はそれぞれ 3.02×10^{-4}、4.84×10^{-2}、4.84×10^{-2}cm^2/Vs と見積もられた。

多くの非液晶性の有機多結晶では、キャリア輸送がグレインバウンダリに阻害され、このような波形は得られない。Fig.17 のように、Time-of-Flight 法による過渡光電流波形から多結晶相の移動度が算出できること自体が稀有である。これは液晶相において分子配向が揃うため、多結晶転移した後もグレインバウンダリの影響が抑制されるためである。液晶性 Terthiophene 誘導体でも、多結晶における電荷輸送がグレインバウンダリに阻害されないことが明らかにされており [27]、多結晶における良好な電荷輸送は液晶材料の特質である。

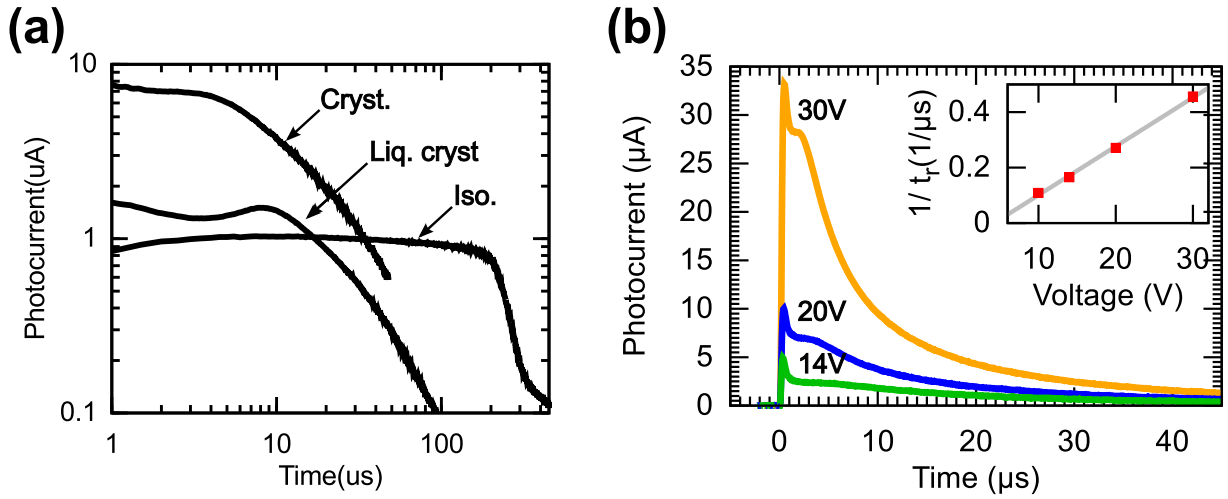


Fig.17 (a)Results of time-of-flight measurement with 8-QTP-8. The cell thickness was 22μm. Measurement was carried out at 205, 110 and 24 ℃ for isotropic, liquid crystalline and crystalline phases, respectively. An applied voltage was 70, 10 and 20V, respectively. In all cases, clear kink point was observed. The carrier mobility was calculated from the kink points as 3.02×10^{-4}, 4.84×10^{-2}, and 4.84×10^{-2}cm^2/Vs for Isotropic phase, liquid crystalline phase, and polycrystalline phase. (b) Transient photocurrents of 8-QTP-8 at polycrystalline phase (25 ℃). The cell thickness was 22μm. The inset shows the inverse of transit time as a function of applied voltages, indicating mobility independent of electric field.

Fig.17(b) に多結晶における過渡光波形の電場依存性を示す。印加電圧によらず、明確なキンク点がみえる。キンク点は印加電圧に比例してシフトし、Fig.17(b) インセットのように輸送時間の逆数が印加電圧と一次の比例関係にある。電場依存性を持たないキャリア輸送が実現されている。

Fig.18 に 15μm のガラスセル中の 8-QTP-8 の透過偏光顕微鏡写真を示す。Fig.18(a) は 160 ℃、SmG 相、(b) が結晶相である。液晶相において数百 μm オーダーのドメインが観察された。このドメインが結晶化後も維持され、グレインとなった。そのため Fig.18(b) のように、グレインバウンダリはドメインの界面にそって生じる。ドメインの内部は結晶化に際し、側鎖の伸縮による細かな構造を生じるが、これはグレイン内部の紙面垂直方向のキャリア輸送に影響しない。Fig.18(c) は 8-QTP-8 多結晶の表面プロファイルである。ガラスセルに試料を注入、結晶化後、片側のガラス基板を除いたサンプルをレーザ顕微鏡で観察した。多結晶の膜厚 2μm に対して、グレインバウンダリの部分で 1.4μm に達する亀裂がみられた。したがってグレインバウンダリの部分は分子が存在せず、物理的に膜が不連続である。

Fig.19 が液晶材料と、非液晶材料の結晶転移を模式的に表した図である。非液晶材料は等方

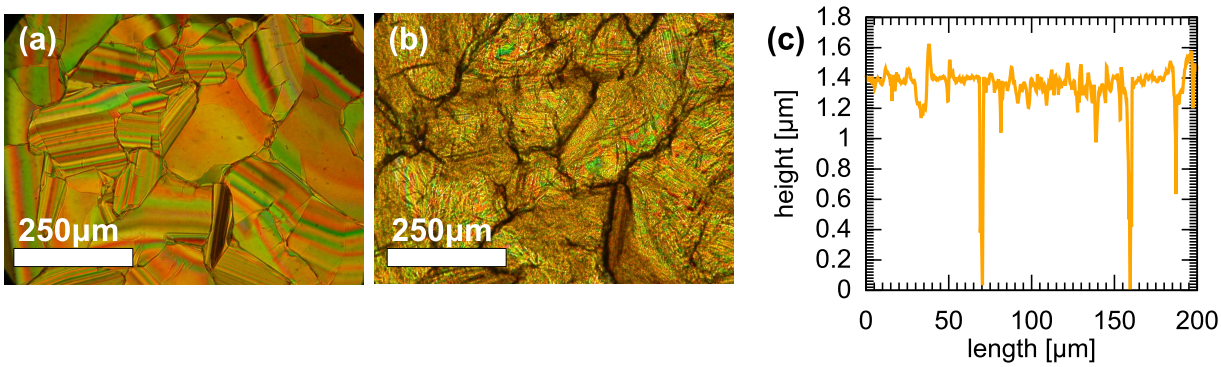


Fig.18 Transmission polarization microscopy images of 8-QTP-8 in 15 μm liquid crystal cell under crossed nicol. (a) 160° C smectic G phase. (b) 40 ℃ polycrystalline phase. The domains in the liquid crystalline phase was maintained during a crystallization, and formed grains. Hence, grain boundaries happened along the grains, though fine structure was appeared in each grains. (c) a profile section determined by laser micrograph of 2μm polycrystal.

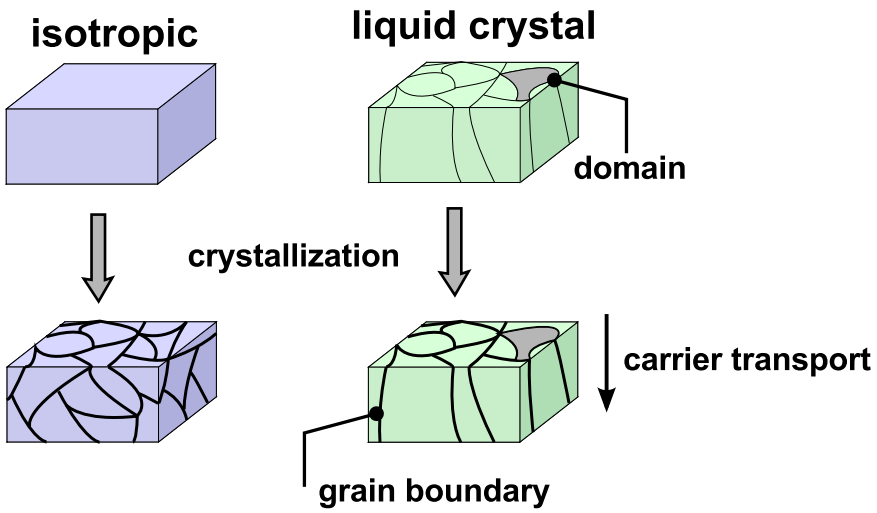


Fig.19 Schematic illustration of crystallization of non liquid crystalline material (isotropic) and liquid crystalline material (liquid crystal).

相から直接結晶転移するため、ランダムなグレインバウンダリが膜中に生じる。一方液晶材料は液晶相で分子配向に秩序性が与えられ、ドメインを形成するため、結晶化後のグレインバウンダリはランダムではなくドメインに沿って形成される。そのためグレインバウンダリがキャリア輸送に与える影響が小さく、良好な電荷輸送が実現された。

3.5　薄膜トランジスタの評価

液晶相を経由させることで、簡便にかつ高い秩序性を有する多結晶薄膜が得られた。また、グレインバウンダリがキャリア伝導に与える影響が低減されており、良好な素子特性が期待される。液晶物質の多結晶薄膜の優位性をデバイスの形で実証するため、薄膜トランジスタを作製し評価を行なった。

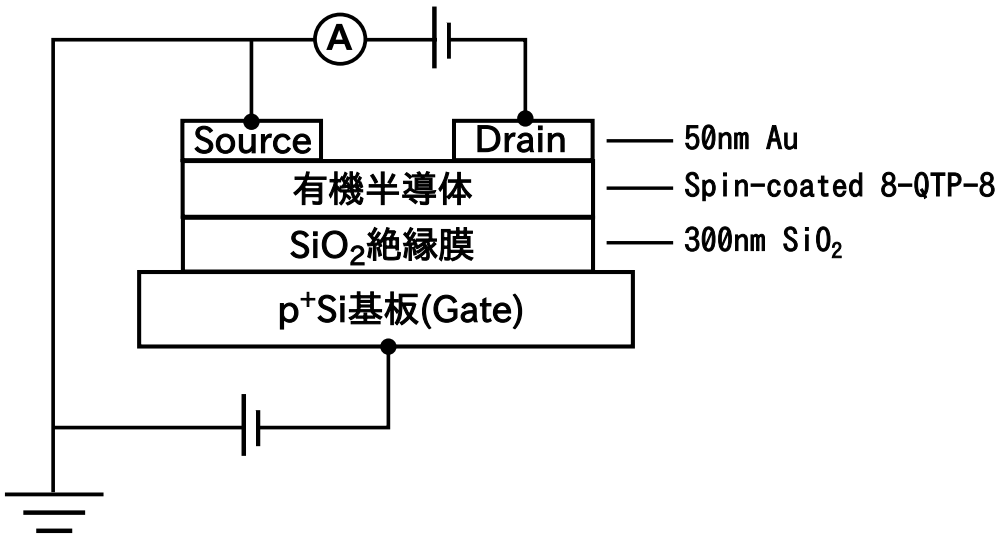


Fig.20　Device structures of top-gate, bottom-contact type OFET used in this study. 1 wt%-diethylbenzene solution of 8-QTP-8 was spin-coated onto the cleaned SiO_2 (300 nm)/Si substrate at 3000 rpm for 30 s while the substrate was kept at 95 ℃ in an oven during spin-coating. 50nm thick Au was evaporated through a metal mask onto the resulting polycrystalline thin film at 2×10^{-6}Torr. The channel length and width of FETs were 100μm and 1000μm, respectively.

Fig.20 に素子構造を示す。有機 FET で最も一般的なボトムゲート/トップコンタクト型を採用した。基板には 300nm の熱酸化膜付 p^+Si 基板を用い、SiO_2 を絶縁膜に、p^+S をゲート電極とした。基板洗浄後、95 ℃の SmG 液晶相温度にて 1wt% の 8-QTP-8 のジエチルベンゼン溶液を 3000rpm、30s でスピンコートした。結晶化後の有機層の膜厚は約 50nm であった。有機層の上に 2×10^{-6}torr の真空下、ソース/ドレイン電極として 50nm の Au をメタルマスクを介して蒸着した。2cm×2.5cm の基板上に 6 つの素子を作製した。チャネル長は 100、50、20μm の 3 つ、チャネル幅は 1000μm である。チャネル外の不要な有機層は物理的にこすり取り、リーク電流を抑制した。

FIg.21 が 8-QTP-8 を用いた薄膜トランジスタの伝達特性と出力特性である。チャネル長 100μm、チャネル幅 1000μm の測定結果である。伝達特性はソース/ドレイン間に-50V を印加して測定した。良好な p 型のトランジスタ動作が見られ、飽和領域における FET 移動度は

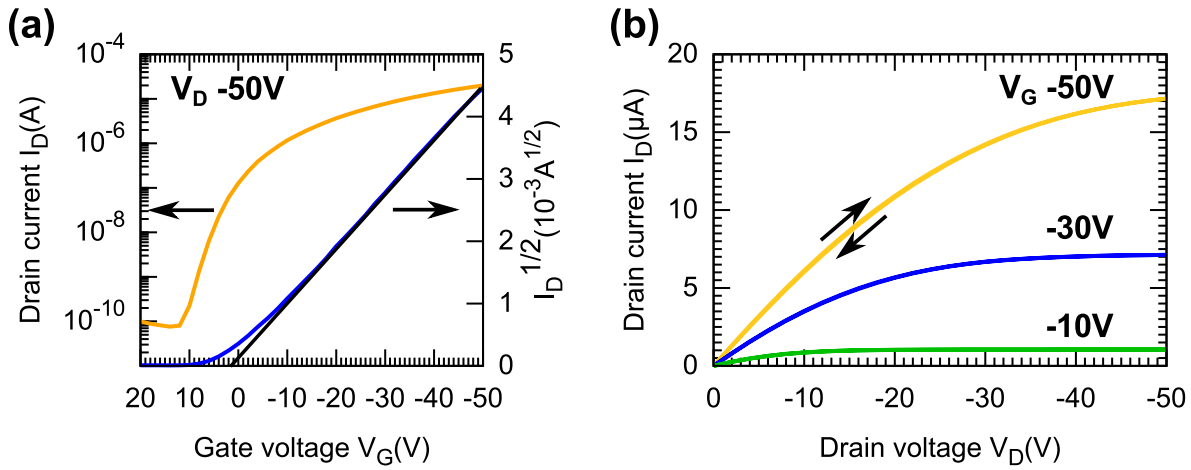


Fig.21　Transfer and output characteristics of OFET with the semiconductor layer of 8-QTP-8. The channel length and width of FETs were 100μm and 1000μm, respectively. The FET mobility was estimated to be 0.14 cm^2/Vs in the saturation regime. V_{th} and on-off ratio were 1.9 V and 10^5, respectively.

0.14cm^2/Vs と見積もられた。しきい値は 1.9V、ON/OFF 比は 10^5 である。有機半導体は内在キャリアが少ないので、トランジスタ動作中のキャリアはすべて電極から注入される。そのため電極と有機層のコンタクトがデバイス特性に大きな影響を与える。QTP 誘導体のようにチオフェン環を持つ材料は一般的に Au と S の反応性により、ホール注入のコンタクトが容易であり、ここでも出力特性が線形に立ち上がり、ホールに対する良好なコンタクトが実現されている。出力特性は電圧のスイープ方向を往復で測定したが、ヒステリシスは見られなかった。

QTP 誘導体は 1990 年代の有機薄膜トランジスタ黎明期から検討されている材料である[51–55]。Table.3 に報告された移動度と成膜方法をまとめた。V.D.、S.C.、R.T. はそれぞれ真空蒸着、スピンコート、室温を意味する。本検討で得られた移動度 0.14cm^2/Vs は今まで報告された値の中で最大に近い。真空蒸着を用いて 0.16cm^2/Vs(R.T) や 0.12cm^2/Vs(50 ℃) の報告があるが、この値はチャネル幅/チャネル長のアスペクト比が 1 に近いチャネル幅の小さいデバイスでしか得られていない。真空蒸着ではチャネル幅が長くなると移動度が低下する。これはチャネル領域が拡がったため、結晶粒界の影響を受けやすいことが原因とされている[52]。液晶性を利用した多結晶薄膜ではチャネル幅を 1mm としても移動度 0.14cm^2/Vs が得られた。これは液晶状態から結晶化した多結晶膜中に結晶粒界の影響が少ないことを示唆する。特筆すべきは、真空蒸着では 1Å/sec 以下のレートで十分時間をかけ、かつ基板温度のコントロールをして成膜するのに対し、液晶相を経由したスピンコートでは数秒でプロセスが終了することである。短いプロセス時間は工業化に必須であり、液晶相を経由した多結晶薄膜の有用性を示す結果である。

ここに挙げた報告例はすべてボトムゲート/トップコンタクト型の素子である。一例だけ 10-QTP-10 を用いたボトムゲート/ボトムコンタクト型の素子で、真空蒸着により移動度 0.2cm^2/Vs が報告されている[53] 。本研究でも 8-QTP-8 を用いて 95 ℃の液晶相温度にて成膜し、ボトムコンタクト型の素子を評価したが、移動度は 5.0×10^{-3}cm^2/Vs であった。これはスピンコートの際にソース/ドレイン電極が障害として結晶薄膜の形成に影響したためと考えられる。特にスピンコートでは溶液から薄膜の形成が瞬間的に起こるため、障害物の影響を受けやすい。その点真空蒸着では、成膜レートが遅いこと、および基板に到達した分子が基板表面でマイグレーションするため障害があってもそれに適合した形で結晶ができやすいので、ボトムコンタクトでも移動度が高い。

table.3 Summary of a fabrication condition and mobility of OFET with quaterthiophene detivatives. V.D., S.C., and R.T. mean vacuum deposition, spin-coat, and room temperature, respectively.

QTP derivative	fabrication condition	FET mobility (cm^2/Vs)	Reference
6-QTP-6	V.D. at R.T.	0.16 (W/L=1.5:1)	[52]
		9×10^{-3} (W/L=4:1)	[52]
		3.0×10^{-2} (W/L=100:1)	[51]
		2.4×10^{-2} (W/L=10:1)	[55]
	V.D. at 50 ℃	0.12 (W/L=1.5:1)	[52]
		6.0×10^{-2} (W/L=4:1)	[52]
	V.D. at 100 ℃	4.6×10^{-2} (W/L=1.5:1)	[52]
		3.9×10^{-3} (W/L=4:1)	[52]
	S.C. at R.T.	1.2×10^{-2} (W/L=100:1)	[51]
8-QTP-8	V.D at R.T.	7.0×10^{-3} (W/L=10:1)	[55]
10-QTP-10	V.D at R.T.	0.2 (bottom-contact, W/L=13:17)	[53]
10-QTP-10	V.D at R.T.	0.1 (W/L=13:17)	[53]

Fig.22 にスピンコート時の基板温度と得られた移動度をまとめた。温度は非接触型の温度計を用いてスピンコート直前に測定した。70 は結晶相、79、95 ℃は液晶相である。液晶相でスピンコートすると、高い移動度および小さなばらつきが得られた。6 素子の平均が 0.12±0.02cm^2/Vs であった。結晶相でスピンコートすると移動度、ばらつきともに悪化した。79 ℃は結晶相ぎりぎりの温度なので特性は比較的良好であるが、70 ℃になると素子ごとのばらつきが大きく、移動度も一桁以上減少した。液晶相温度である 118、125 ℃でも素子を作製したが、前述のように膜が厚くなったためコンタクト抵抗の影響が大きく、有意なデータにな

らなかった。

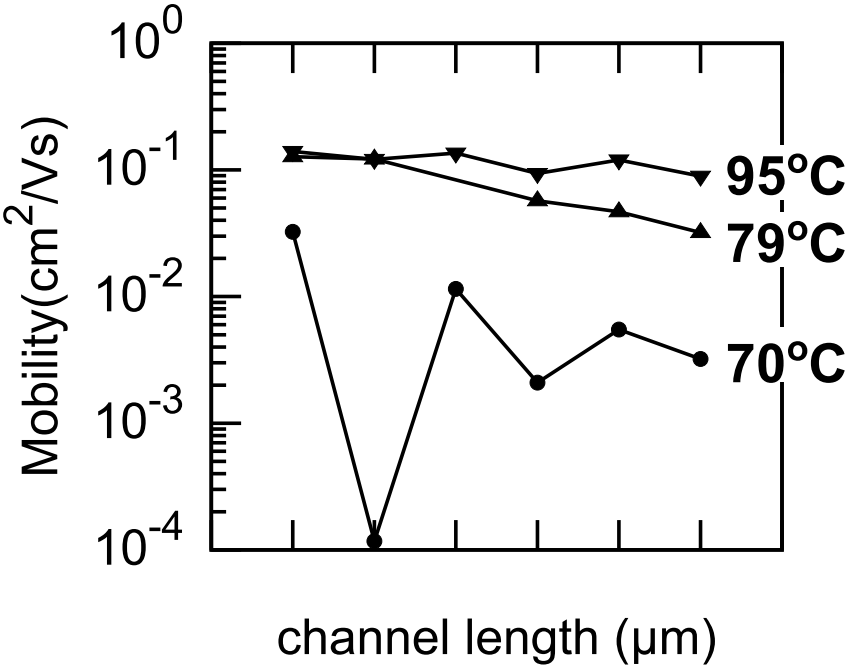


Fig.22 Summary of mobility with various spin-coat temperature. The channel langth was 100, 50, and 20μm. 125 ℃ and 118 ℃ were also used for a spin-coat condition; however consistent results could not be obtained. For 6 samples fabricated at a liquid crystalline temperature (95 ℃), average mobility of 0.12 ± 0.02 was calculated.

3.6　アルキル鎖長と FET、TOF 移動度の相関

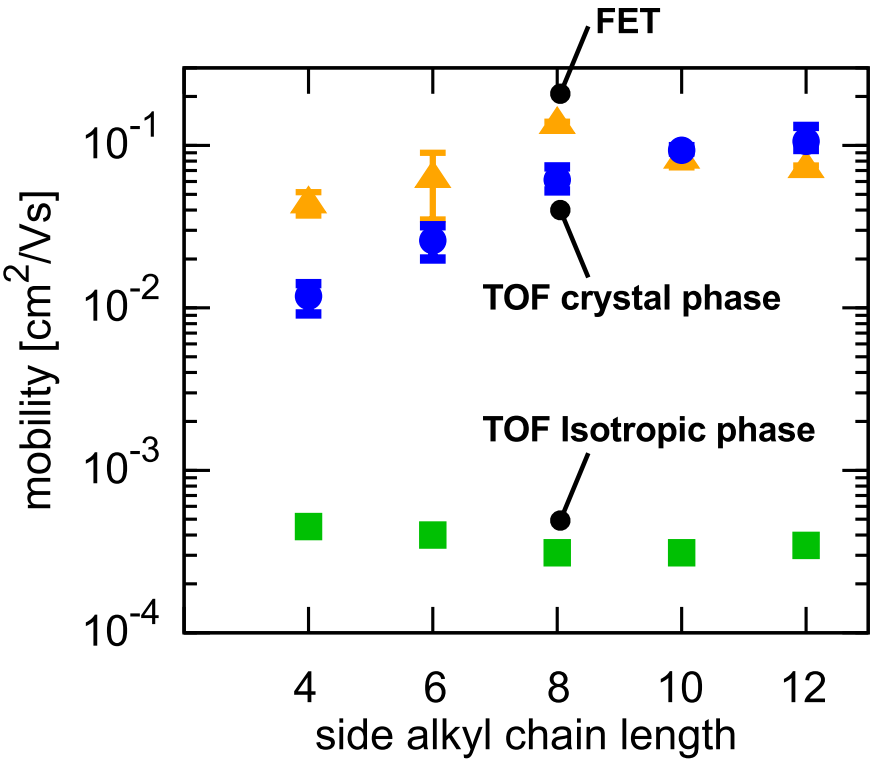


Fig.23　Summary of TOF and FET mobility of QTP derivatives with different side alkyl chain length. FET mobility is eveluaterd in saturated region at room temperature. TOF mobility was calculated in thier polycrystalline phase and isotropic pahse at 24 ℃ and 205 ℃, respectively. There are almost no changes of the TOF mobility in isotropic phase, because the mobility in isotropic phase is strongly governed by the molecular core structure. Small increase of mobility in short alkyl chain derivatives is supposedly due to the slightly short molecular distance. On the other hand, FET and TOF mobility at polycrystalline phase were increased in longer alkylated derivative.

Fig.23 は QTP 誘導体の側鎖長とキャリア移動度の相関である。Time-of-Flight 法により求めた等方相と多結晶相のバルク移動度および FET 移動度を示した。全ての誘導体で Time-of-Flight 法は等方相 205 ℃、多結晶相 24 ℃で測定した。FET 評価は室温である。

等方相ではアルキル鎖長にかかわらず、ほぼ同程度で 10^{-4} オーダーのキャリア移動度であった。等方状態で分子はランダムな凝集を取り、分子間距離は 5Å 以上に広がるため、結晶に比べて移動度は低下する。分子間距離は分子長よりも長いので、アルキル鎖の長さに無関係であるのは妥当である。ただし、4-QTP-4、6-QTP-6 で若干移動度の増加が見られることから、等方的といえど一時的に分子間の距離が短くなる瞬間があり、その際にアルキル鎖の長さがキャリアのホッピングに影響していると考えられる。

一方多結晶相では、長鎖アルキルほど高いバルク移動度を示した。アルキル鎖は一般に分子凝集を妨げる役割を果たすと考えられ、他の液晶材料ではアルキル鎖が短いほど液晶相で高いキャリア移動度を示すことが報告されている。この違いはおそらく分子凝集の乱れ方の違いに由来する。アルキル鎖が短いほどキャリア移動度が高いという報告は、低次の (分子凝集力の小さい) 液晶相の測定結果であり、コア部の凝集が弱いためアルキル鎖が凝集を乱す影響を与えたものと考えられる。一方、Fig.23 の結果は多結晶相の結果であり、コア部の分子凝集が強いためアルキル鎖の影響が小さい。むしろアルキル鎖が長いほど FET、バルク移動度ともに上昇した。FET 移動度に関しては他の結晶材料でも同様の報告があり[56–58]、アルキル鎖どうしの分子間力により結晶性が向上すると考えられている。

移動度のアルキル鎖長の依存性がバルク移動度より FET 移動度で小さいが、アルキル鎖が結晶性を向上させるとすれば、妥当な結果である。つまり、Time-of-Flight 法の測定条件では、光生成するキャリアが微量であるため、構造欠陥や不純物[31] に由来したトラップがキャリア移動度に影響する。一方、FET の場合は定常電流を測定しているため、過剰なキャリアによってトラップは埋められ、結果として移動度に対するトラップの影響が少ない。実際に測定中のキャリア密度を計算すると、TOF 測定ではレーザー 1pulse のエネルギーを 5μJ、電極面積 4mm 角、セル厚 10μ が m、キャリア生成効率を 0.1% とすると、1 パルスで生じるキャリア密度は 10^{13} 個/cm^3 のオーダーである。FET 測定では飽和領域の電流値 5μA、チャネル長 100μm、チャネル幅 1000μm、チャネル領域 6nm(2 分子層) とすると、10^{18} 個/cm^3 オーダーと TOF 測定より 5 桁高い密度でキャリアが存在する。したがってバルク移動度は構造欠陥によるキャリアトラップの影響で移動度のアルキル鎖依存性が顕著であり、FET の場合はその依存性が小さく見積もられた可能性がある。このように液晶物質の多結晶薄膜ではバルク移動度の見積りが可能であり、依存性の強弱はあるが、FET 移動度とバルク移動度がアルキル鎖長に関して同様の傾向を見せたことから、材料本来の性質として分子構造と移動度の関係を評価できたと考えている。

3.7　まとめ

本章では薄膜トランジスタの試作と評価を行なった。薄膜トランジスタは基板水平方向に電流を流す素子であり、基板に対して垂直に配向した 50nm 程度で均一な有機半導体層が求められる。

典型的な液晶物質である QuaterThiophene の誘導体をモデル材料として検討を行なった。液晶物質の多結晶薄膜を得るために、スピンコートによる薄膜成膜時に基板・溶液を液晶相温度に加熱した。こうすることでスピンコート開始の後、溶媒が揮発→液晶相薄膜の形成→多結晶薄膜への転移が起こり、液晶相を経由した多結晶薄膜が得られた。スピンコート時の温度が液晶相温度に達しない条件で成膜すると、基板上に微結晶が析出し、薄膜が得られなかった。これは溶液からの再結晶が起こったためである。一方、液晶相を経由させれば基板全面を覆う薄膜が得られた。XRD 測定より分子配向は基板に対して垂直であった。これは薄膜トランジスタに有利な配向状態である。

得られた薄膜をボトムゲート/トップコンタクト型の薄膜トランジスタに適用したところ、飽和領域のキャリア移動度 0.14cm^2/Vs を得た。この値はこの材料での報告で最大レベルに達している。ウェットプロセスにもかかわらず、真空蒸着で長時間かけて結晶成長させた薄膜と同程度の高い移動度が得られた理由は、液晶相を経由したことで多結晶薄膜中のグレインバウンダリが低減されていることである。グレインバウンダリの評価は Time-of-flight 法を用いて行なった。Time-of-flight 法の測定で、多結晶状態にもかかわらずキンク点が現れ移動度の見積りができた。これはグレインバウンダリがキャリア輸送に影響していないことを意味している。このように Time-of-Flight 法で TOF 移動度が見積もれることは有機多結晶で特異なことであり、FET 移動度と TOF 移動度の比較を行なった。両方の移動度は材料の側鎖アルキル鎖長に応じて同様の傾向を見せた。しかし TOF 移動度のほうがアルキル鎖長に対する依存性が明確であった。これは TOF 測定時のキャリア密度が FET 駆動時に比べて 4 桁以上小さく、トラップの影響をより受けやすいため、アルキル鎖の長さに依存した分子凝集の乱れの影響がより顕著に現れたことによると考えられる。

液晶材料の多結晶薄膜は薄膜トランジスタ用の半導体層として優れた性質を示した。多結晶相のキャリア移動度そのものは結晶化時の分子の配置で決まり、さらなる高移動度を得るには材料を変える必要がある。しかし、本章で論じた内容は液晶物質の性質を元にしており、材料のコア構造を変えても液晶物質である限り適用できる知見として有用である。

第 4 章
発光ダイオードへの展開

液晶物質の多結晶薄膜は、Time-of-Flight 法で電荷輸送が評価できるほどグレインバウンダリの影響が少ない。これは液晶相での分子配向秩序がもたらす優れた特徴である。Time-of-Flight 法はガラスセル中で基板垂直方向のキャリア輸送を観察するが、これは有機発光ダイオード (Organic Light-emitting Diode, OLED) の伝導と同じである。そこで本章では液晶物質の多結晶薄膜における良好なキャリア伝導を利用した、多結晶 OLED の実現を試みた。

多結晶 OLED には 2 の利点がある。1 つは素子の安定化である。通常 OLED に用いられているアモルファス材料は、熱力学的に非平衡な状態である。そのため経時的に膜中の一部が結晶化、発光しない部分 (ダークスポット) が生じ、特性の悪化が起こることが報告されている [59,60]。対策としてガラス転移温度 T_g を可能な限り高め、容易に結晶化しない分子設計が取られるが、結晶化は確率的な現象であり、結晶化しない保証はない。その点、多結晶は熱力学的に安定な構造であり、経時的な変化は少ない。多結晶の問題点はランダムな結晶粒界に由来する薄膜の不均一性であるが、液晶物質の多結晶化により不均一性は克服可能と期待した。もう 1 つは高い移動度に由来する良好なキャリア輸送である。OLED は空間電荷制限電流 (Space Charge Limited Current, SCLC) 領域で駆動するが、SCLC で生じる電流は移動度と比例関係にある。より高移動度の材料であれば、低電界で大きな電流を流すことができる。

素子構造はガラスセル構造を選択した。一般的にはスピンコート薄膜や蒸着膜が用いられるが、作製プロセスの簡便化はセル構造が有利である。セルへの材料注入で薄膜を形成すると、溶媒が不要でかつ材料消費に無駄がない利点がある。一方、積層構造を実現しにくく、単層構造を取らざるをえないという弱点がある。これに対しては有機溶媒に不溶なポリマーで電極を修飾して対応した。ガラスセル構造の OLED は数例報告がある [26,61–64] が、全て液体相や液晶相など柔らかい相を用いている。ここでは初めて多結晶相による素子を報告する。

4.1　有機発光ダイオード (Organic Light-emitting Diode: OLED) 概説

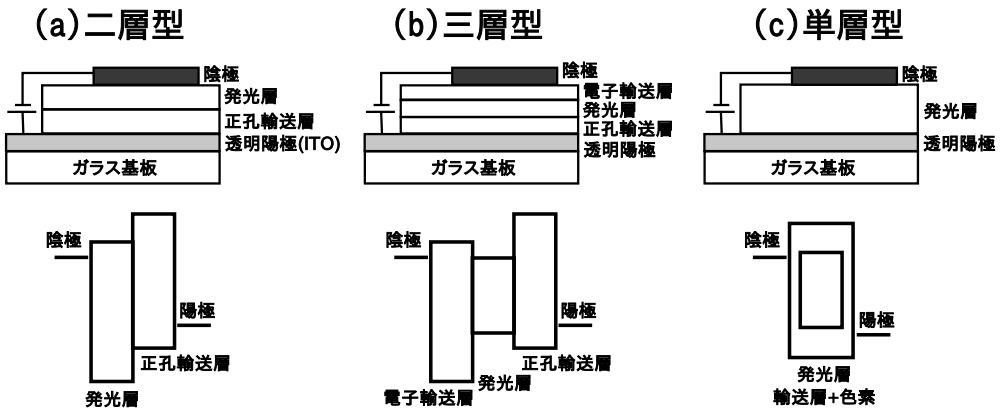


Fig.24　Device structures of typical OLEDs. (a) two-layer, (b) three-layer and (c) single-layer. Energy diagrams are also shown.

Organic Light Emitting Diode(OLED、別名有機 EL) は電子感光体ドラムに次いで実用化された有機電子デバイスである。研究の発端は、1960 年代にイオン性の電極でアントラセンやルブレンといった堅固な芳香族環を有する材料の単結晶を挟んだ構造で、蛍光発光が実現されたことである[65,66]。しかしアントラセンの単結晶では発光開始に数 100V を超えた電圧が必要であり、発光効率も低い。これは電子注入が困難であったことによる。その後 1987 年に C.W.Tang 等により、10V 程度の印加電圧で 1000cd/m^2 の輝度を実現する有機極薄膜の積層型素子が報告された[19](Fig.24(a))。高い特性の要因として

- 電子、ホールそれぞれに対してキャリア注入の容易な材料の積層構造
- 有機層の膜厚を 100nm 程度にし、印加電圧の低減を実現
- 電子注入に有利な低仕事関数金属である MgAg の利用

が挙げられる。材料系は膜の均一性を確保するため、アモルファスが用いられた。1988 年には安達らが積層をさらに発展させ、ホール輸送層/発光層/電子輸送層の三層型の素子を報告した[67](Fig.24(b))。このように役割の異なるアモルファスの有機層を積層し効率を高める手法は一般的である。

一方、積層でなく単層で効率を高める方策もある。有機材料の積層には有機低分子材料を真空蒸着等のドライプロセスで順次成膜する必要がある。真空プロセスはタクトタイム/コストの面で不利であり、これをウェットプロセスに置換するというのが単層を用いる主な動機である。単層デバイスの報告は 1990 年に行われた[68–70]。1 つの材料だけでは再結合確率と発光量子収率が低いため、キャリアトラップとなりかつ可視域で発光する色素分子が数 % 添加され

る (Fig.24(c))。

OLED の動作機構は以下である。

1. アノードとカソード間に電圧が印加され、アノードからホールがカソードから電子が有機層内に注入される。
2. 注入されたキャリアがそれぞれ有機層内を伝導する。
3. 再結合中心において電子とホールが再結合し、励起子を生成する。
4. 励起子が輻射もしくは無輻射失活する。
5. 有機層からデバイス外部へと光が取り出される。

OLED はキャリアの注入、輸送、再結合という過程を経て発光に至るデバイスである。OLED において注入キャリア数に対する取り出されたフォトン数の割合である外部量子効率 $\eta_{外部}$ は以下の式で与えられる。

$$\eta_{外部} = \gamma \times \eta_{励起子} \times \eta_{輻射} \times \eta_{取り出し} \tag{6}$$

γ は注入された電子とホールのモル数の比を表す。電子とホールが当モルずつ注入される場合には γ は 1 である。電子とホールのどちらかが多く注入されると, 余ったキャリアは再結合せず対向電極まで到達し、OLED の効率を悪化させる。$\eta_{励起子}$ は発光に寄与する励起子の生成効率である。電子とホールの直接の再結合から励起子が生成される場合には、一重項励起状態と三重項状態が 1:3 の割合で生じることが知られている[71]。燐光材料を用いないと三重項状態からの失活過程は禁制であるので発光には寄与できない。したがって一重項励起状態のみを利用するとき、$\eta_{励起子}$=0.25 である。重原子の金属錯体等を用いて重原子効果によって三重項状態からの燐光発光を利用すれば、$\eta_{励起子}$=1 となる[72]。$\eta_{輻射}$ は励起状態のうち輻射失活する割合である。有機材料はこの $\eta_{輻射}$ が高く、適切な材料を選べば $\eta_{輻射}$ が 1 近い値となる。最後の $\eta_{取り出し}$ は有機層内で発生した光をデバイス外に取り出す効率である。理論計算ではこの $\eta_{取り出し}$ はせいぜい 20% 程度と見積もられ[73] 、残り 80% は金属電極での消光や有機層内を横方向に伝導するなどで外部に届かない。

4.2　モデル材料

単層型の OLED ではキャリアの伝導に寄与するホスト材料と、キャリアに対するトラップとなり発光中心として働くゲスト分子の混合系が使われる。本研究でもこのホスト-ゲスト系を利用した。

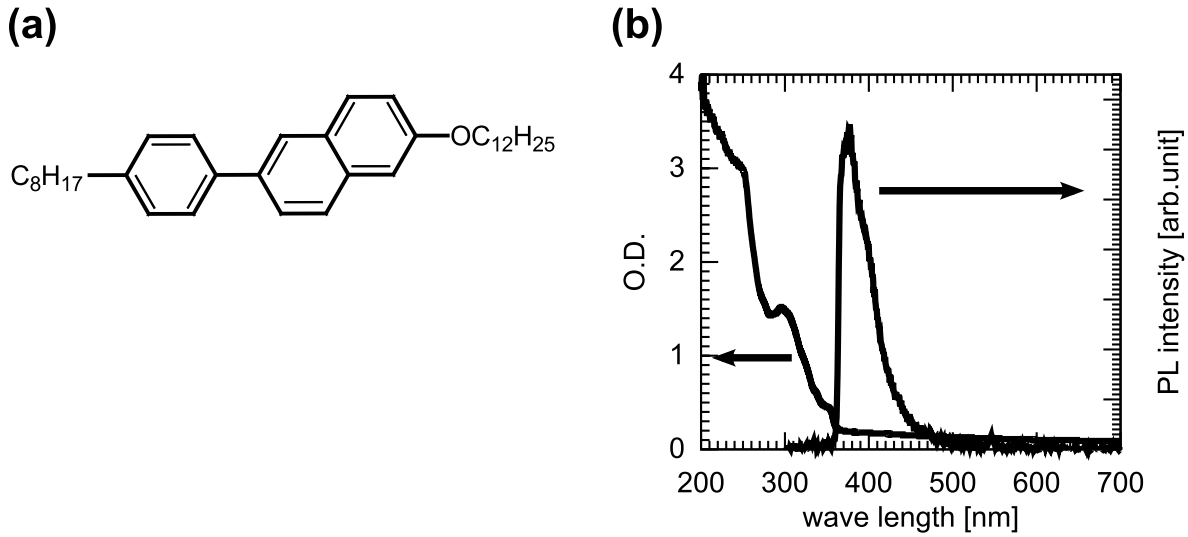


Fig.25　(a) molecular structure of 8-PNP-O12 [2-(4'-octylphenyl)-6-dodecyloxynaphthalene]. (b) Absorption and photoluminescence spectram of 8-PNP-O12. Measurements were carried out at room temperature. 1.24μm quatz cell and 15μm glass cell was used for absorption and PL measurement, respectively.

ホスト材料のモデル分子として 8-PNP-O12[2-(4'-octylphenyl)-6-dodecyloxynaphthalene] を用いた (Fig.25(a))。8-PNP-O12 は当研究室で液晶材料のモデル化合物として検討されている材料であり、化学的性質や不純物の影響を含めた電荷輸送特性に対する知見が蓄積されている[21,23,30,74,75]。

本材料を多結晶 OLED 用のホスト材料に選んだ理由は 2 つある。まず、電子とホールの両極性伝導が観測されることである。つまりホスト材料は電子とホールの両方を輸送可能、という要請を満たす。また、電子とホールの移動度がほぼ同じであることも理由の 1 つである。電子とホールの移動度が異なる場合、デバイス中における電子とホールのモル比のバランスが崩れ、有機層全体での発光ができないという理論的研究[76] が報告されている。電子・ホールのキャリア移動度が同等であるから、薄膜全体での発光を期待した。

DSC と偏光顕微鏡観察より、8-PNP-O12 の相転移挙動は

ISO 121 ℃ SmA 100 ℃ SmB 64.3 ℃ SmE 56.6 ℃ Cryst

である。

Fig.25(b) に 8-PNP-O12 の吸収スペクトルと PL スペクトルを示す。吸収スペクトルは 1.24μm の石英セル、PL スペクトルは 15μm のガラスセルに試料を挟んで室温下で測定した。8-PNP-O12 は可視域に吸収を持たず、ゲスト材料の発光を 8-PNP-O12 が消光しない。PL スペクトルは紫外から可視域であり、目視で青色に見えるが可視域の発光強度は小さく、8-PNP-O12 からの発光は輝度に影響しない。

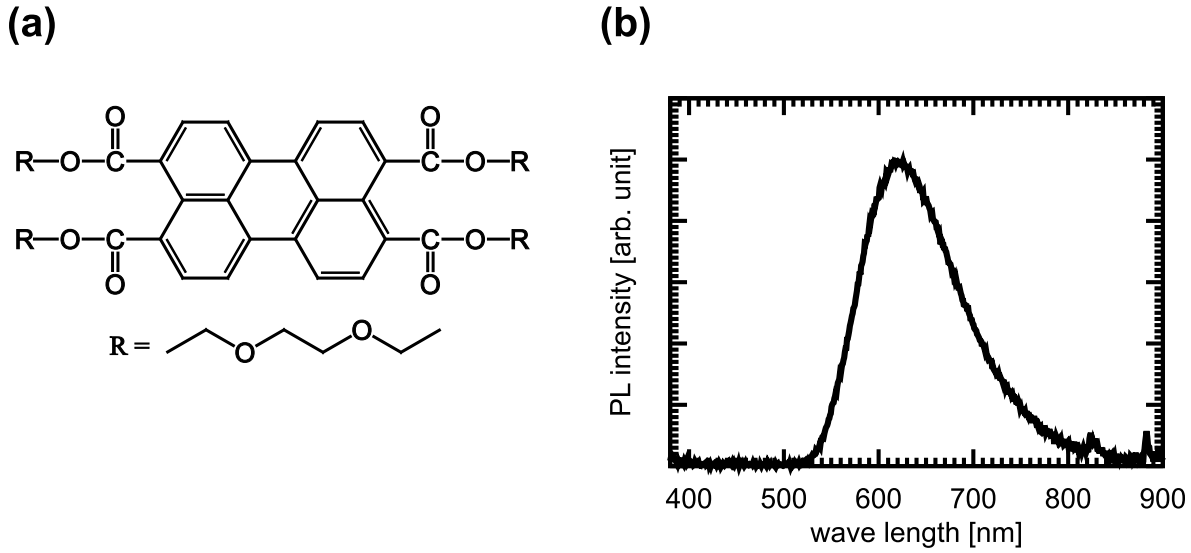


Fig.26 (a) molecular structure of perylene tetraester [tetrakis(2-(2-ethoxyethoxy)ethyl) perylene-3,4,9,10-tetracarboxylate]. (b) photoluminescence spectram of perylene tetraester. Measurements were carried out at room temperature. 15μm glass cell was used for PL measurement.

ゲスト材料のモデル分子はペリレン誘導体 tetrakis(2-(2-ethoxyethoxy)ethyl) perylene-3,4,9,10-tetracarboxylate (perylene tetraester) を選んだ。ペリレン骨格自体は褐色で青色の PL を持つ結晶性の材料である。本材料はエトキシ基 (-OCH_2CH_3) がつながった側鎖部を持つ。メトキシ基鎖はアルキル鎖に比べ自身の運動に自由度が高く、分子間相互作用を弱める働きが強いので、この材料は室温で液体状態を示す。

Fig.26(b) が PL スペクトルである。615nm 付近にピークがあり、橙から赤色の発光である。一般的にペリレン誘導体は LUMO レベルが深く、電極から電子注入が容易であるため、n 型有機半導体として扱われる。

8-PNP-O12 はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製の後、エタノール、n-ヘキサンを用いて再結晶を行なった。perylene tetraester は極性が高いため、順相でのカラムクロマト

グラフィーは困難であったので、逆相カラムクロマトグラフィーにより精製した。結晶化しないため再結晶は行なっていない。

4.3　ホスト-ゲスト混合時のテクスチャ

基礎的な検討として材料混合時の凝集状態の観察をした。一般的なアモルファス材料であればもともとの凝集がランダムであるため、材料の混合による凝集構造の変化が問題になりにくいが、凝集秩序を持つ液晶物質とその多結晶では本質的な問題であり、検討の必要があった。

ホスト材料とゲスト材料は、トルエン混合溶液とした後、130 ℃に加熱しトルエンを揮発させることで混合した。さらに 0.5Torr の減圧下で 3 時間 130 ℃で加熱し残留溶媒を除いた。

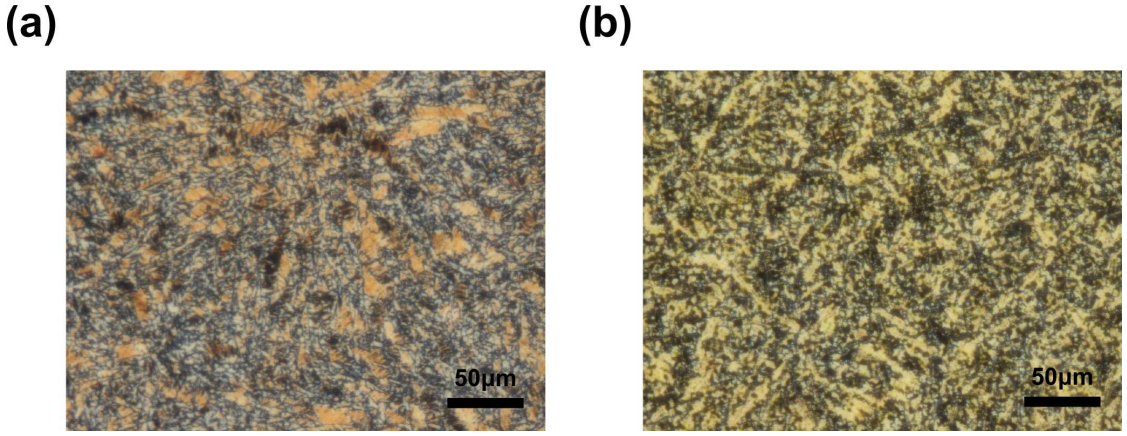


Fig.27　(a) Polarized microscopy image of neat 8-PNP-O12 under crossed nicol. (b) Under the same measurement condition as (a), but 10mol % of perylene tetraester was mixed to 8-PNP-O12. glass cells of 1.36 and 1.50μm were used for (a) and (b), respectively. Meaurement was carried out at room temperature.

Fig.27 が室温における反射偏光顕微鏡像である。(a) が 8-PNP-O12 単体、(b) が 8-PNP-O12 に 10mol% の perylene tetraester を混合したサンプルである。セル厚は (a) が 1.36μm、(b) が 1.50μm、試料は等方相でガラスセルに注入し、急冷して結晶化させた。

8-PNP-O12 単体の多結晶相は、テクスチャに明確なグレインバウンダリが観察されなかった。これは液晶材料がガラスセルに等方状態で注入された後、低次の液晶相から高次の液晶相を経て段階的に結晶化できるため、グレインバウンダリの影響が緩和されていると理解される。10mol% の perylene tetraester を添加して同様の観察を行なったところ、テクスチャの色調は変化したが全体の構造に乱れは生じなかった。しかし膜中に黒点部分が現れた。偏光顕微鏡のクロスニコル下で暗視野 (黒) に見えることから、分子が配向を持たないペリレン誘導体が偏析した部分であると考えられる。実際に 30mol% にペリレン誘導体の混合量を増やして観察を行なったところ、黒点の増加が見られたので、ペリレン誘導体の偏析が起こっている。

Fig.28(a) が混合試料の室温における反射偏光顕微鏡像、(b) が反射蛍光顕微鏡像である。

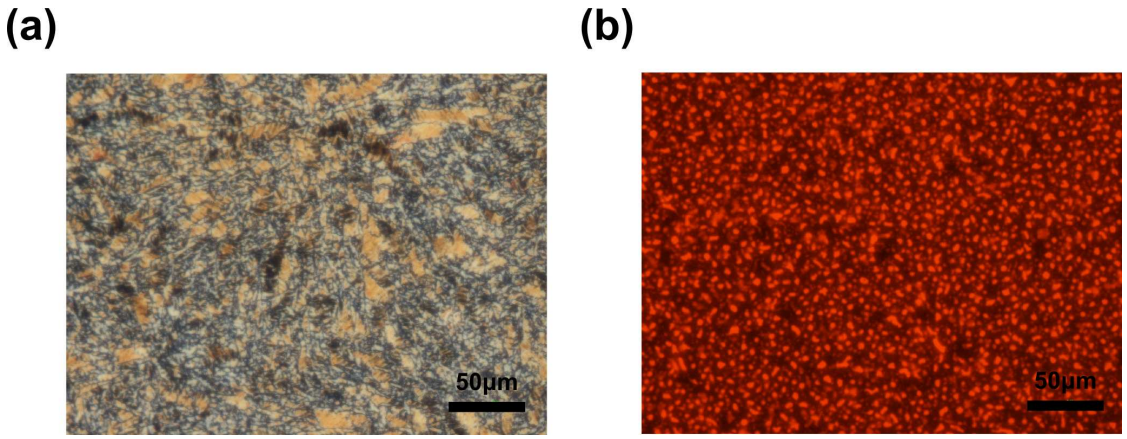


Fig.28　Microscopy images of 8-PNP-O12 doped with 10mol% perylene tetraester. (a) With polarized microscope. (b) With fluorescence microscope. Both measurement was carried out at room temperature with 1.50μm cell. The excitation light wave length for fluorescence was 510-560 nm, and the resulting fluorescence was detected at 590 nm. Only the fluorescence from the perylene tetraester was observed.

蛍光観察は励起光 510-560nm で、590nm の蛍光を観察した。この条件ではゲスト材料である perylene tetraester の分布を選択的に観察できる。偏光像は全体にほぼ均一に見えるが、蛍光像からはゲスト材料の濃度が不均一である様子が見られた。蛍光像の黒い部分は perylene tetraester の濃度が小さい部分である。通常、結晶化は不純物等の異種分子を排除しながら進行する。添加したペリレン誘導体はホスト材料から見ると不純物であるから、ホスト材料が結晶化する際に不純物の掃き出しが起こり、一部で perylene tetraester が強く排除されたと考えられる。ただし、この黒い部分も顕微鏡観察の光強度を上げると蛍光を発することが確認でき、perylene tetraester は少数存在する。Fig.28 は 20 倍の倍率であるが、目視ではサンプルは均一である。

perylene tetraester の濃度不均一性は生じているが、ホスト材料の凝集状態が維持されていたので、OLED への適用が可能と判断した。発光の均一性に関しては後ほど議論する。

4.4　液晶、非液晶物質の多結晶の比較: グレインバウンダリ、分子配向、電流-電圧特性

ここでは液晶物質と非液晶物質の多結晶薄膜の比較から、液晶物質の多結晶の優位性を議論する。

4.4.1　相転移挙動、グレインバウンダリ

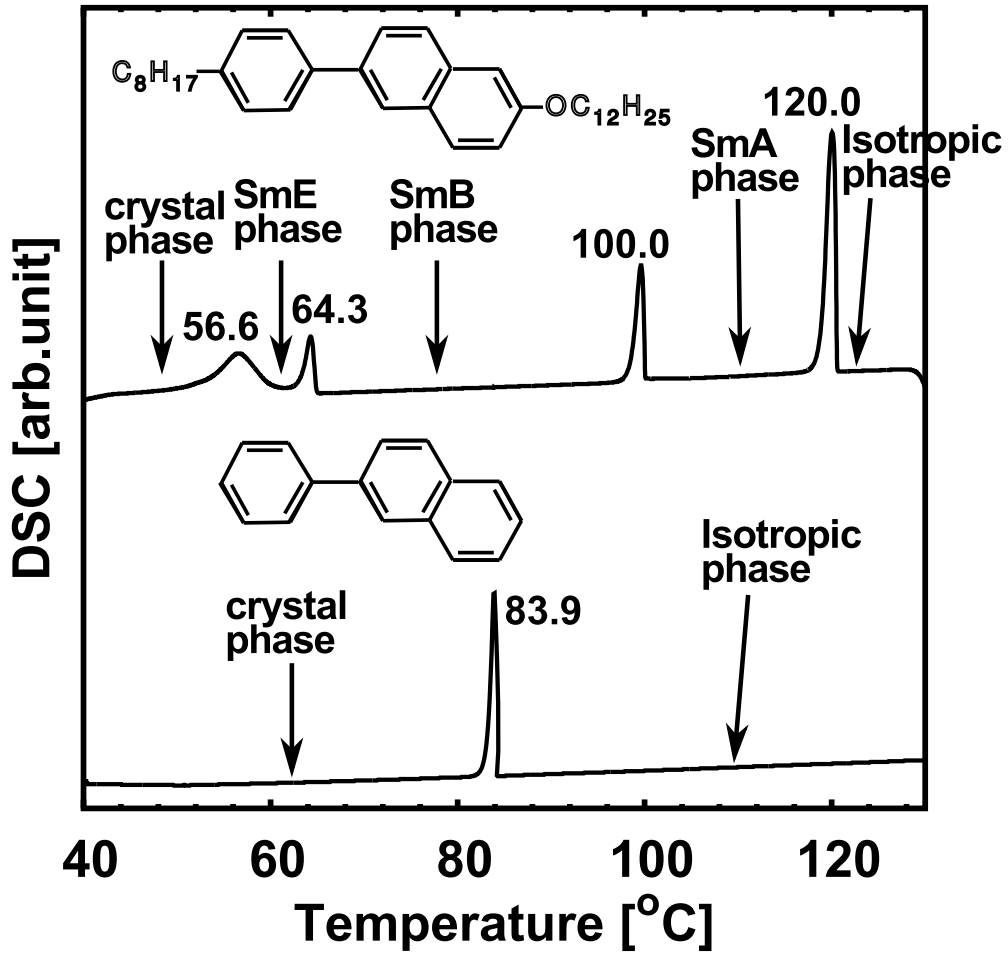


Fig.29　Phase transition behaviors of liquid-crystalline phenyl-naphthalene 8-PNP-O12 and non-liquid-crystalline PNP, determined by differential scanning calorimetry. Temperature scanning rate was 5^{o}C/min. PNP has only one phase transition from isotropic to crystal, which means a melting point. On the other hand, 8-PNP-O12 has four peaks corresponding to SmA, SmB, SmE, and crystal phase transition.

Fig.29 が、8-PNP-O12 とそのコア骨格の PNP の DSC 測定結果である。5 ℃/min の温度変化レートで測定した。アルキル鎖を持たない PNP は 83.9 ℃に等方相-結晶転移点 (融点) を持

つ。これは非液晶材料の典型的な振る舞いである。一方液晶性の 8-PNP-O12 は、120 から 100 ℃, 100 から 64.3 ℃、 64.3 から 56.6 ℃にそれぞれ低次の SmA 相、高次の SmB、SmE 相を発現する。これは側鎖アルキル鎖によって分子の構造異方性が増し、結晶化しづらくなったためである。つまりコア骨格は結晶性が高いが、柔軟なアルキル鎖の存在により結晶性が弱まり、結晶から等方状態の間に中間相を発現する。結晶性の弱まりは結晶転移温度が PNP の 83.9 ℃から 8-PNP-O12 の 56.6 ℃に下がっていることからも示唆される。

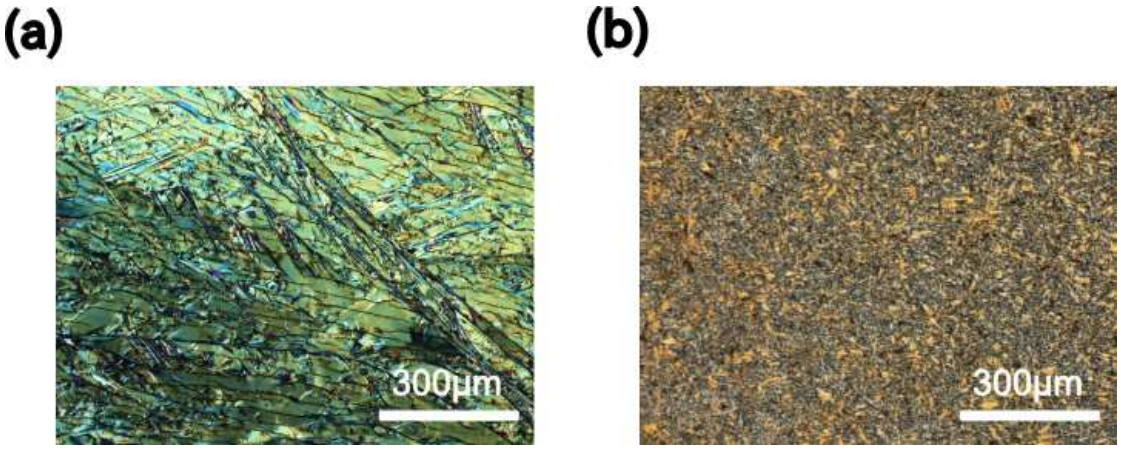


Fig.30　Textures of (a) non-liquid-crystalline phenyl-naphthalene and (b) 8-PNP-O12 under crossed nicols at room temperature. The scale bar is 300 μm. In the case of non-liquid crystalline PNP, fine network of a lot of cracks was observed. However, liquid crystalline 8-PNP-O12, there are no cracks despite poly-crystalline phase. This difference comes from the difference of molecular orientation in their polycrystalline phase.

Fig.30 (a) と (b) がそれぞれ PNP、8-PNPO-12 単体の偏光顕微鏡写真である。室温の多結晶状態で観察した。非液晶性の PNP の多結晶は多数の溝状の形状が見られた。これがグレインバウンダリである。グレインバウンダリの発生は、PNP が等方相から直接多結晶化したことが原因である。つまり、等方状態では分子間の相互作用は弱く分子は配向を持たない。その状態から一次相転移で瞬時に多結晶化すると、1 つのグレインの中では分子配向が秩序性を持つが、グレインどうしの配向は揃わないため、結果的にグレインの間に深いバウンダリが生じる。一方、液晶材料の場合は多結晶化した後でも明確なバウンダリは観察できなかった。液晶材料の結晶化プロセスは、等方状態から一度液晶相を経由するため、液晶相において分子配向の秩序が形成されるためである。分子配向が揃った液晶状態から結晶化すると、グレイン間で配向が揃うためバウンダリが生じにくい。

この結果からフェニルナフタレンコア骨格でも、非液晶物質よりも液晶物質の多結晶薄膜がグレインバウンダリの影響が少ないことが期待できる。

4.4.2　電流-電圧特性の比較

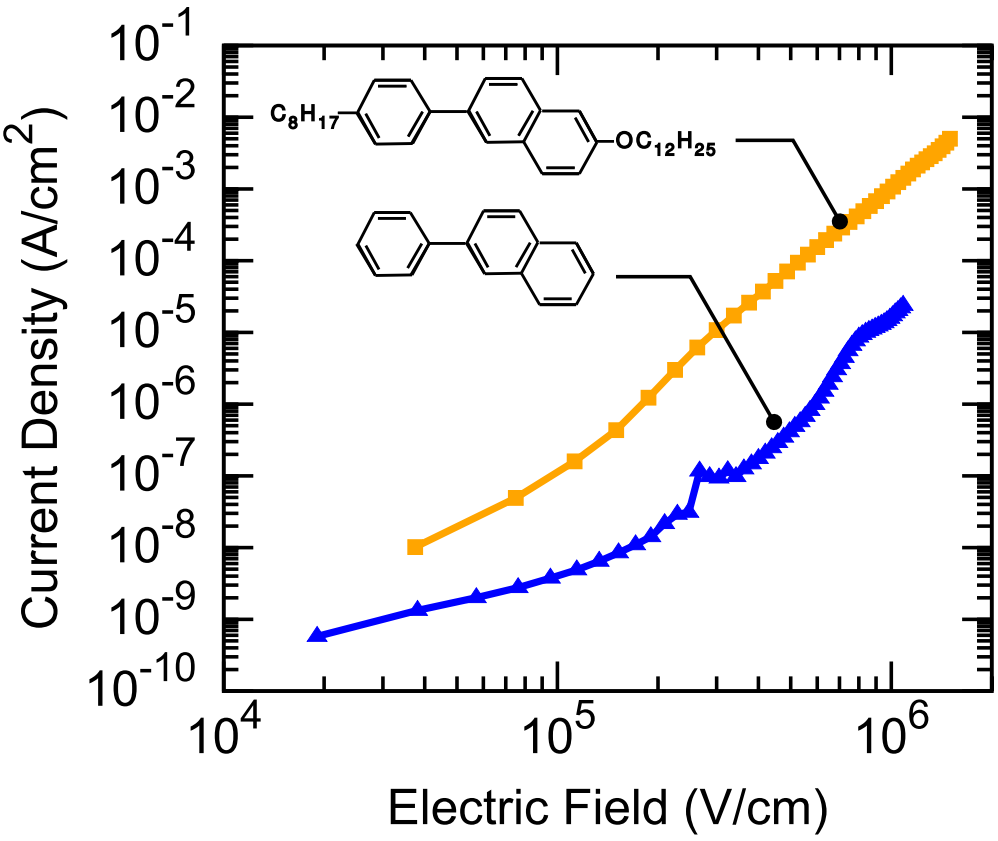


Fig.31 J-E curves of liquid-crystalline phenylnaphthalene derivative and non-liquid-crystalline material with ITO//MgAg cell. The cell thickness was 0.8 and 1.05μm for 8-PNP-O12, and PNP, respectively. 10mol% perylene tetraester was mixed with each material. The measurement was carried out at room temperature in atmosphere.

Fig.31 が液晶材料と非液晶材料の多結晶における電流-電圧特性である。ITO//MgAg セルを用いて、室温・大気下で測定した。セル厚は 8-PNP-O12 が 0.8μm、PNP が 1.05μm である。どちらの材料も perylene tetraester を 10mol% 混合して測定した。得られた電流密度は PNP に比べ、8-PNP-O12 を用いると 2 桁大きかった。これはテクスチャ観察で見られたグレインバウンダリの影響である。8-PNP-O12 に perylene tetraester を混合しても、配向秩序性を持った凝集は維持されており、グレインバウンダリが少ないためより大きな定常電流が生じたと考えられる。

4.4.3　セル中の分子配向

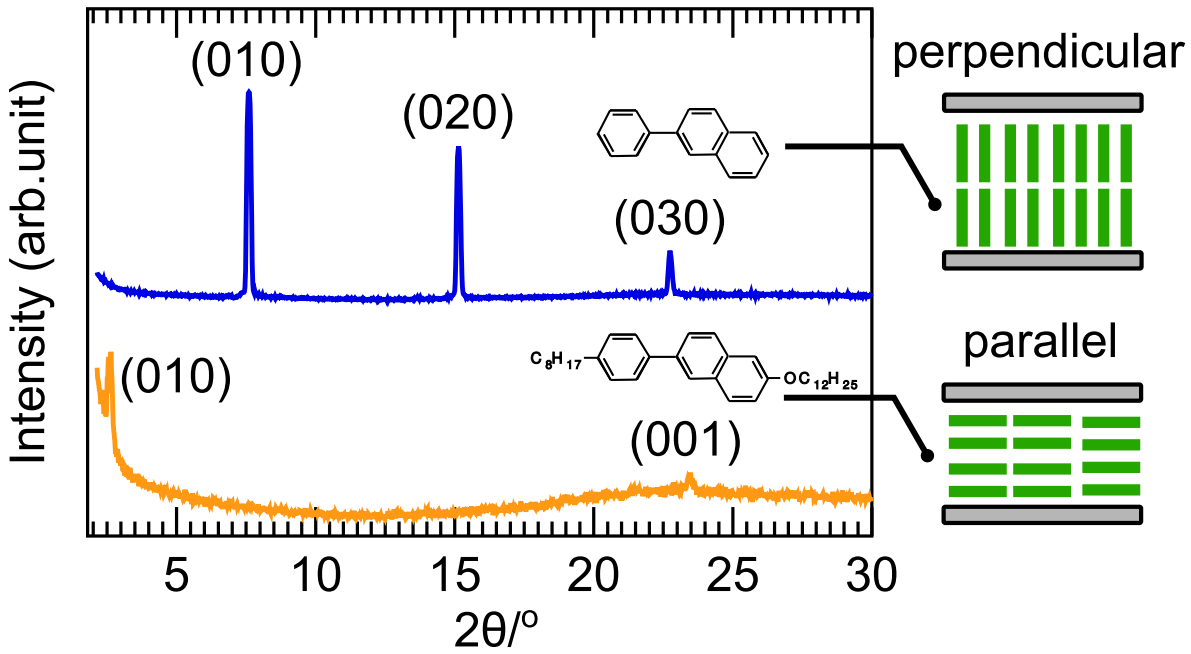


Fig.32　XRD of 8-PNP-O12 and PNP doped with perylene tetraester (10 mol%). The orange line is the result for 8-PNP-O12, and the blue one is for PNP. These films were prepared by removing the glass substrate of the liquid crystal cells with cell thickness of 1μm. XRD measurement was carried out at room temperature.

Fig.32 が、8-PNP-O12 と PNP のセル中での分子配向を示す、XRD 測定結果である。材料にはそれぞれ perylene tetraester を 10mol% 混合した。サンプルはガラスセル中に材料を注入し結晶化させた後、セルを破壊し片側のガラス基板を剥がして用意した。セル厚は 1μm である。測定は室温で行なった。青が PNP、橙が 8-PNP-O12 の結果である。

8-PNP-O12 の場合は、ピークが 23.46^o(d-spacing = 3.8Å) に現れた。基板に対して垂直方向に結晶構造の c 軸を取ると、このピークは (001) に対応し、8-PNP-O12 の分子が基板に水平配向していることを示す。ガラスセル中の水平配向は液晶材料の典型的な挙動である。計算された d-spacing 3.8Å は高次の液晶相の分子間距離として妥当であり、液晶相の構造を維持し、多結晶化していることを示唆する。低角度側 2.58^o にもピークがあり、このピークから計算される d-spacing は 34.23Å で、これは計算により得られた分子長 34.42Å と一致する。したがって膜中の一部は垂直配向している。ただし当 XRD 測定装置の特性上、低角のピークがより強く観察されるので、垂直配向のピークは見られるが、膜全体では水平配向と言える。一方 PNP の多結晶では 3 つの鋭いピークが 7.62 (11.6Å)、15.13 (5.85Å)、 22.73^o (3.91Å) に現れ、それぞれ (010)、(020)、 (030) に対応した。PNP の分子長 11.5Å がこれらの d-spacing に一致する

ことより、PNP は垂直配向である。3 次のピークまで明確に観察されており、強く結晶化しているが、液晶を経由しないためセル中でも垂直配向である。垂直配向膜は基板水平方向のキャリア輸送に劣るだけでなく、膜中のグレインバウンダリも生じる。そのため液晶材料と非液晶材料で電流-電圧特性に 2 桁の差が生まれた。

これらの測定により、液晶性材料が多結晶 OLED 用の材料として優位性を有することを示した。

4.5　OLED 特性の評価

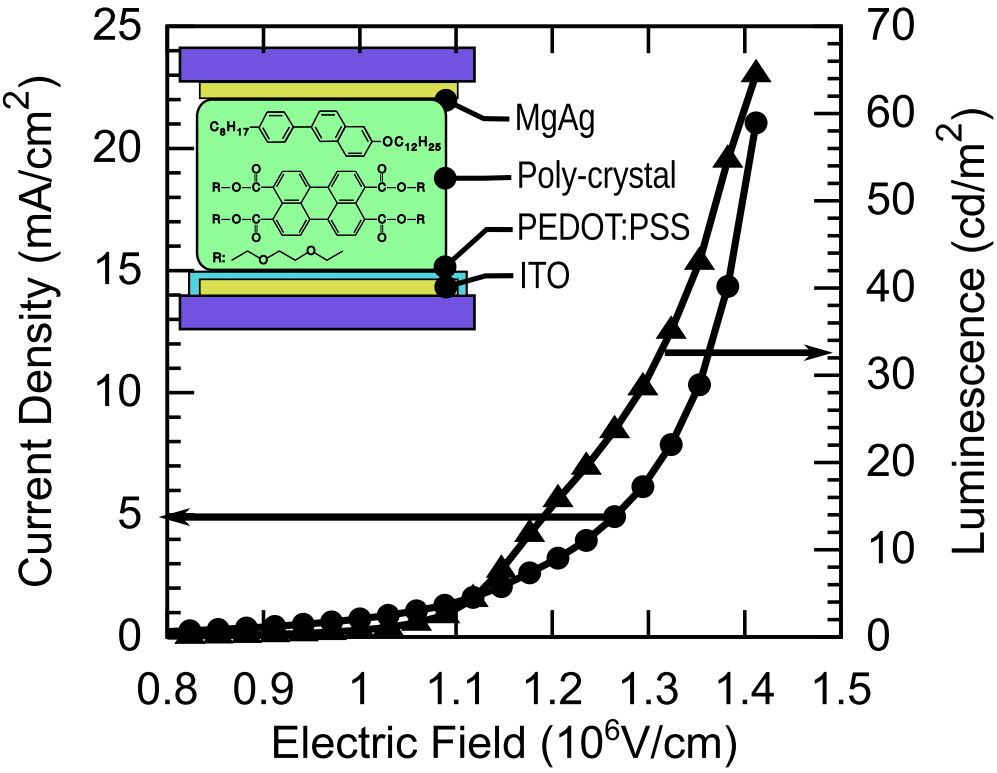


Fig.33　Current density and luminescence characteristics of liquid-crystalline 8-PNP-O12 with ITO/PEDOT//MgAg cell. 8-PNP-O12 was doped with 10 mol% perylene dye. The measurement was carried out at 40 ℃ in atmosphere. The filled circles are for current density, and the filled triangles are luminescence. The cell thickness was 1.7μm.

液晶材料の多結晶薄膜用いて、OLED 駆動の実現をを目指した。素子構造は ITO/PEDOT:PSS//MgAg を選択した。PEDOT:PSS は当該分野で一般的な透明ホール注入層材料である。水溶性のポリマーであるので、スピンコートによって薄膜化し乾燥した後は有機溶媒に不溶で、有機材料との積層が可能である。ITO の上に PEDOT:PSS を 20nm 形成した。セル厚は 1.7μm である。測定は 40 ℃の多結晶相で行なった。電流-電圧特性が Fig.33 である。膜厚 1.7μm は一般的なアモルファス OLED の 10 倍以上の厚さである。にもかかわらず、グレインバウンダリに影響されない良好なキャリア伝導が起こっており、最大で電流密度 20mA/cm^2、発光輝度 65cd/m^2 を達成した。

1.7μm の厚膜でかつ多結晶状態で OLED 駆動が実現できたことは特筆すべき結果である。しかし得られた発光輝度特性は、一般的な積層型の OLED 比べ依然として低効率である。効率の目安として使われる電流効率は 0.1cd/A 程度であり、近年の数十 cd/A を超える高効率素

子には及ばない。電流効率が低いことから、片側のキャリアの不足が推測される。ここでは電子注入層を用いていないため、電子注入量が不足している可能性が高い。

4.5.1　PL、EL スペクトル

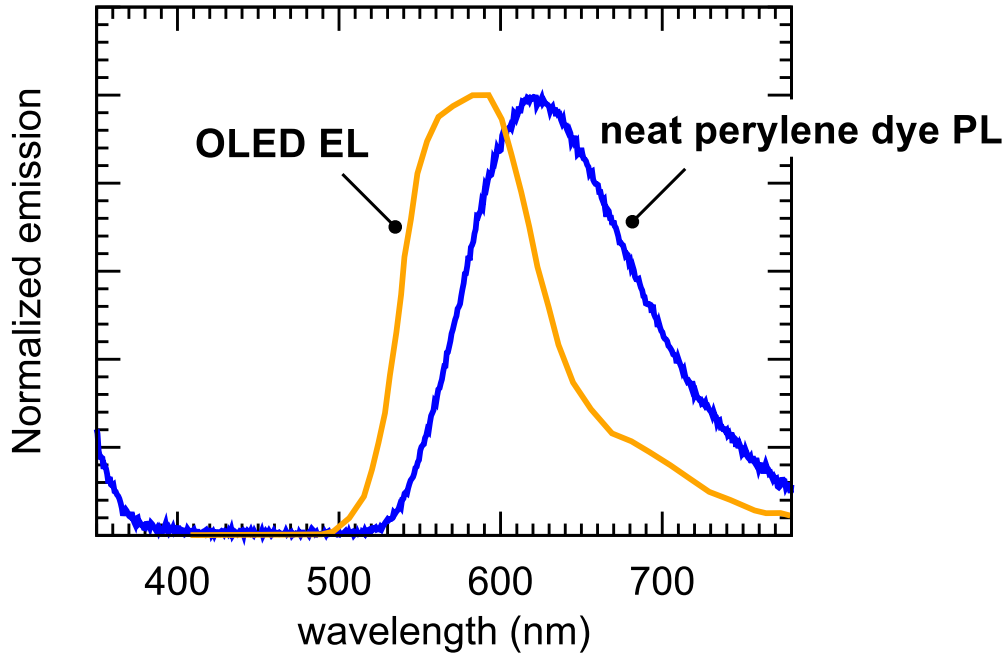


Fig.34　Normalized EL spectra of OLED and PL spectra of neat perylene dye and 8-PNP-O12. The excitation light wave length used for PL measurement was 337 nm. Measurement was carried out at room temperature. EL spectrum didn't completely agree with PL spectrum because molecular interaction of perylene dye was different in neat thin film and mixture thin film.

Fig.34 は OLED の EL 発光スペクトルと、perylene tetraester 単体の PL スペクトルである。PL 発光の励起光は 337nm である。OLED の EL スペクトルと perylene tetraester 単体の PL スペクトルはほぼ一致しており、OLED の発光はホスト分子に混合された perylene tetraester から生じている。EL と PL のずれは perylene tetraester の凝集状態の違いによる。単体の場合、perylene tetraester 分子は互いに分子間相互作用をする。これは一般に π-π スタッキングの重なりを増加させ、HOMO-LUMO ギャップが狭まるため PL は長波長化する。一方 OLED では perylene tetraester はホスト材料によって希釈されているため、分子間の相互作用が減少し発光波長がブルーシフトする。この現象は溶液状態の PL に比べて固体薄膜の PL がレッドシフトすることと同じである。したがって EL 発光がブルーシフトしたことより、OLED 駆動中には 8-PNP-O12 と混合され希釈された perylene tetraester からの発光が支配的であることが確認された。

4.6　発光の均一性

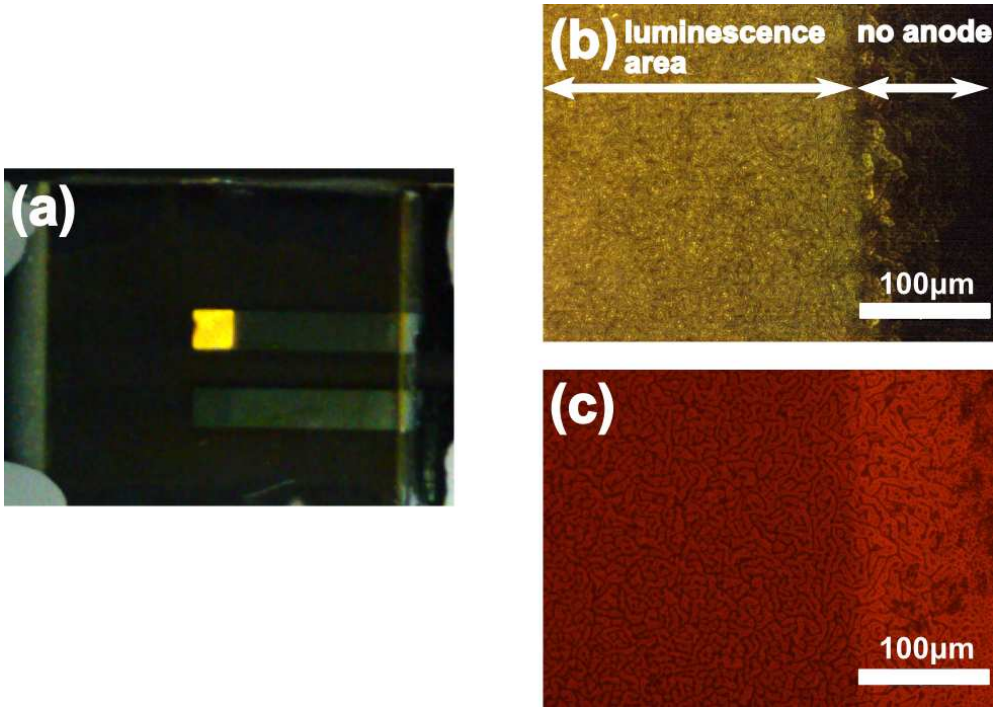


Fig.35　(a) Visual image of luminescence from polycrystal of 8-PNP-O12 doped with perylene tetraester (10 mol%). The luminescent area was 2 × 2 mm^2. (b) Magnified luminescence image with reflecting microscope. The dark area on the right side is due to the lack of an anode. (c) Magnified fluorescence image. The excitation light wave length was 510-560 nm, and the resulting fluorescence was detected at 590 nm. Only the fluorescence from the perylene tetraester was observed. In this observation, the left part of the photograph is darker than the right part because the fluorescence from the left part was degraded by the ITO anode.

発光素子として、発光が均一であることが重要である。Fig.35(a) は、OLED 駆動時の写真である。発光の定量的な均一性の評価はしていないが、目視では電極全体から発光していた。Fig.35(b) が発光を明視野顕微鏡で観察した結果である。100μm というスケールでは、発光しない部分がみられた。Fig.35(c) は駆動していない素子の反射蛍光顕微鏡像である。perylene tetraester が存在する部分が赤く観察される。(b) と (c) を比べると、(b) で発光していない部分が (c) の黒い部分と一致する。つまり発光していないのは 8-PNP-O12 の強い凝集が起こり、perylene tetraester の濃度が小さくなった部分である。こういった排斥は棒状の 8-PNP-O12 と円盤状の perylene tetraester の形状的な不一致によるところが大きいと考えられる。さらなる等方的な混合状態の形成は、ホスト材料とゲスト材料の分子構造を近づけることで達成されると予想する。現状でその条件を満たすホスト-ゲスト材料の組合せは見つかっておらず、将来の課題である。均一性は照明用途であれば目視で均一に見えれば十分であろうし、ディスプレ

イ用途であれば画素のサイズスケールで均一である必要があり、多結晶 OLED の展開先に依存すると思われる。

4.7 まとめ

本章では液晶相を経由した多結晶薄膜を OLED に適用し、多結晶 OLED の実現を試みた。素子構造として、作製の容易さと既存のディスプレイの技術を利用できるガラスセル構造を選択した。セル構造では通常の OLED に比べて膜厚が 1 桁程度厚くなり、電流を流しにくい。これに対して多結晶の示す高いキャリア移動度が素子の抵抗を低減することを期待した。モデル材料として液晶性の Phenylnaphthalene の誘導体をホスト材料とした。ガラスセル構造では有機層は単層であるから、電子・ホールの両極性伝導を示す液晶材料はホスト材料に必要な要請を満たす。発光中心としてペリレンの誘導体を用いた。

液晶相を経由した多結晶と経由しない多結晶の電流-電圧特性の比較から、液晶相を経由することでグレインバウンダリの影響が抑制され、より大きな定常電流が生じることが明らかとなった。XRD の測定から液晶相を示さない材料はガラスセル中で垂直配向していた。垂直配向では電極から電極へのキャリア伝導に優れないばかりでなく、キャリア伝導を妨げるようにグレインバウンダリが生じるために定常電流値が減少したと考えられる。液晶性のホスト材料を使用し、OLED 素子として 1.7μm の厚い多結晶であるにもかかわらず、65cd/m^2 の輝度を観測した。電子注入層を用いていないため電子注入が不足しており効率は低いが、初めて多結晶 OLED 駆動に成功した結果である。

多結晶 OLED の駆動を確認したものの、現状では 1. 印加電圧が高い、2. 顕微鏡レベルで発光が均一でない、3. 効率が低いという課題が残っている。印加電圧は最終的な素子のエネルギー効率に直結するため、電荷注入層を適切に選択しオーミックコンタクトを実現することと、サブミクロンオーダまでガラスセルギャップを薄くする必要がある。発光の均一性はホスト分子とゲスト分子の構造を近づけ、ホスト分子の形成する層構造中にゲスト分子が混ざるような材料設計で解決すると考えている。今後はこういった方策を含め、素子構造と材料の最適化を測ることにより効率を上げるアプローチが必要である。

第 5 章

薄膜太陽電池への展開

液晶物質の多結晶薄膜は非液晶物質の多結晶薄膜にない利点を持つ。1 つはグレインバウンダリに影響されない多結晶中の良好な電荷輸送であり、もう 1 つは分子の凝集、配向の制御性である。有機多結晶を用いる有機薄膜太陽電池にとって、これらの特徴を有する液晶物質の多結晶状態は半導体材料としての優位性を期待できる。本章では、液晶材料の利用により、分子凝集を制御し、かつ電荷輸送に優れた有機太陽電池が実現可能であることを実証した。

5.1　有機薄膜太陽電池概説

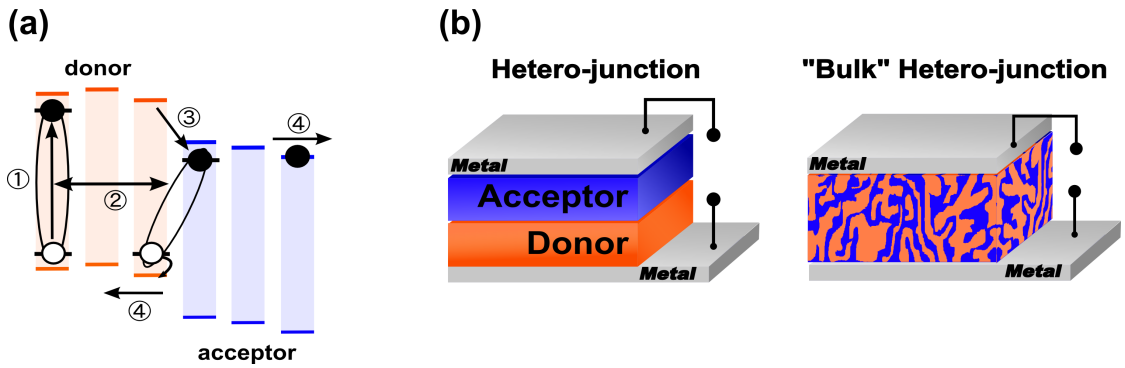


Fig.36　(a) Schematic illustration of photo-carrier generation processes of organic thin film solar cells. (b) Device structures of hetero-junction and bulk hetero-junction.

有機薄膜太陽電池の光電変換プロセスを、Fig.36(a) に示す。はじめに、光吸収が起こる。この過程は各材料に固有の吸収波長域・吸光係数で決まる。つぎに、吸収された光エネルギーにより分子の基底状態にある電子が励起され、緩和過程を経て励起子状態を形成する (Fig.36(a)(1))。励起子はフレンケル型であり、電子-ホール間に強いクーロン相互作用が働いており、1 分子に局在化している。この励起状態から直接フリーキャリアへの解離は 1MV/cm 以上の電解強度が必要で、容易ではないことが知られている[77]。励起子状態は材料中を拡散する Fig.36(a)(2))。その拡散長は材料によって 5〜20nm 程度と言われている[78]。拡散の過程で、励起状態がドナー/アクセプタ界面に達すると、電荷移動型励起状態への遷移が起こり、キャリアは 2 分子間に存在するようになる (Fig.36(a)(3))。この状態からは容易にフリーキャリアへの解離が起こり、解離したキャリアは電子はアクセプタ上を、ホールはドナー上を伝導して電極に収集される (Fig.36(a)(4))。

この過程から考えて、2 種の有機材料の接合構造が光電変換に重要である。事実、有機薄膜太陽電池研究の本格的な開始とされるのは、1986 年に Tang が有機材料の極薄膜でヘテロジャンクションを実現し、エネルギー変換効率 1% を達成した時点である[79]。その後、有機極薄膜ヘテロジャンクションよりドナー/アクセプタ界面を増加するため、ドナー材料とアクセプタ材料を混合して有機層全体に接合を形成した“バルク”ヘテロジャンクション (BHJ) が報告された[80–82]。BHJ 型の素子では、ナノスケールで凝集したドナー材料とアクセプタ材料により接合構造が発電層全域に形成されるため、光生成した励起子の解離が効率的に起こり、高い効率が実現される。しかし、一方電荷輸送という点で BHJ 構造は大きな課題を残している。すなわち、BHJ を形成する場合、ドナー材料とアクセプタ材料はランダムに混合されるため、その薄膜では接合界面から電極までの伝導パスの形成が制御されていない。有機半導体中の電荷輸送は、ランダムに配置された分子サイトを電荷がホッピング伝導するため、ランダムな分子の配向・凝集状態では良好な電荷輸送は困難である。この問題に対し、2005 年ごろよりバルクヘテロジャンクションに秩序性を付与することに関心が持たれている[83–85]。例えば ZnO のナノ構造の利用[86] や、溶媒による有機層のエッチング[87] が試みられている。

本論ではこのようなナノスケールでの構造を効率よく実現するために、自発的に秩序性を持って分子が凝集する液晶物質の多結晶薄膜の利用を提案する。

ナノ構造を得るには液晶相を利用することも考えられるが、2 つの理由から多結晶相が優れていると考える。1 つは液晶相では分子運動の自由度が高すぎ、ナノ構造を安定に保つかどうかが不明な点である。特に液体に近い低次の液晶相ではドナー/アクセプタが均一に混ざってしまうことが予想される。もう 1 つは移動度[88] である。有機半導体中の再結合過程は Langevin 再結合 (Langevin 1903 (Ann. Chim. Phys. 28, 433)) で記述される。その時再結合レート R は

$$R = \frac{e}{\epsilon}(\mu_p + \mu_e)np = \gamma np$$

である。e は素電荷、ϵ は誘電率、μ は移動度、n/p は電子/ホール密度である。R は移動度に比例するため、移動度が小さいと再結合確率が減少するように見えるが、低移動度では薄膜中にキャリアが留まる時間が長く、キャリア密度が高まるので、結果として再結合確率は移動度にあまり影響されない。しかし、電荷移動型励起状態からフリーキャリアへの解離確率 P が

$$P \sim \frac{\gamma}{\gamma + \kappa_F}$$

で与えられる。κ_F は励起状態から基底状態への失活確率。よって γ(移動度) が大きいほど

解離確率は大きくなる。

一方で、移動度が大きくなるとキャリアが高速に外部回路に引き抜かれるため、材料中のキャリア密度が低下し、ドナー/アクセプタの擬フェルミレベルが低下する。そのため、ドナー/アクセプタの擬フェルミレベルの差に由来する V_{OC} が低下する。したがってキャリアの解離確率と V_{OC} の移動度に対する依存性は逆であり、太陽電池の変換効率は移動度 10^{-2}～$1cm^2/Vs$ 程度で最大値を持つことが理論的に解析されている[88]。この移動度領域は多結晶相に典型的な値であり、これが多結晶相を利用する 2 つめの理由である。

5.2　モデル材料

5.2.1　ドナー材料

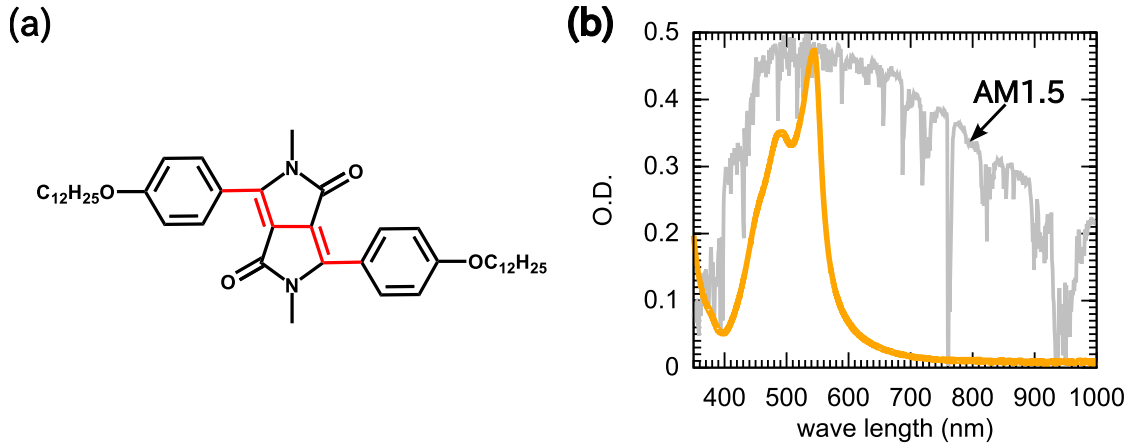


Fig.37　(a) Chemical structure of 3,6-bis(4-(dodecyloxy)phenyl)-2,5-dimethylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (DmPP-O12). (b) Absorption spectra od DmPP-O12 in polycrystaline thin film. The film was fabricated by spin-coating at room temperature with 1wt% chloroform solution

太陽電池用の半導体材料は太陽光スペクトルの範囲に光吸収を持つことが必須である。この要請を満たすモデル材料として液晶性のピロロピロール誘導体を選んだ。3,6-bis(4-(dodecyloxy)phenyl)-2,5-dimethylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione 以下 DmPP-O12 と略す) は Fig.37(a) の構造を持つ化合物である。コア部のサイズが小さいにもかかわらず長い π 共役系を持ち、Fig.37(b) のように可視光域に光吸収を持つ。

DmPP-O12 は 108～121 ℃ (heating) の温度域で低次の液晶相である SmA 相を示す[89]。

5.2.2　アクセプタ材料

有機薄膜太陽電池は、ドナー/アクセプタの二種の材料の混合系が用いられる。Fig.38(a) がアクセプタ材料であるフラーレン誘導体 [6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester ($PC_{61}BM$)[82] の構造である。電子供与性 (ドナー) の材料からフラーレンへは 45fs の超高速光誘起電荷分離が起こり[90]、かつ優れた電子吸引性を有するためアクセプタ材料として適当である。Fig.38(b) に $PC_{61}BM$ の薄膜状態における吸収スペクトルを示す。$PC_{61}BM$ は黒色であり可視域に広い光吸収を持つが、吸光度は小さい。

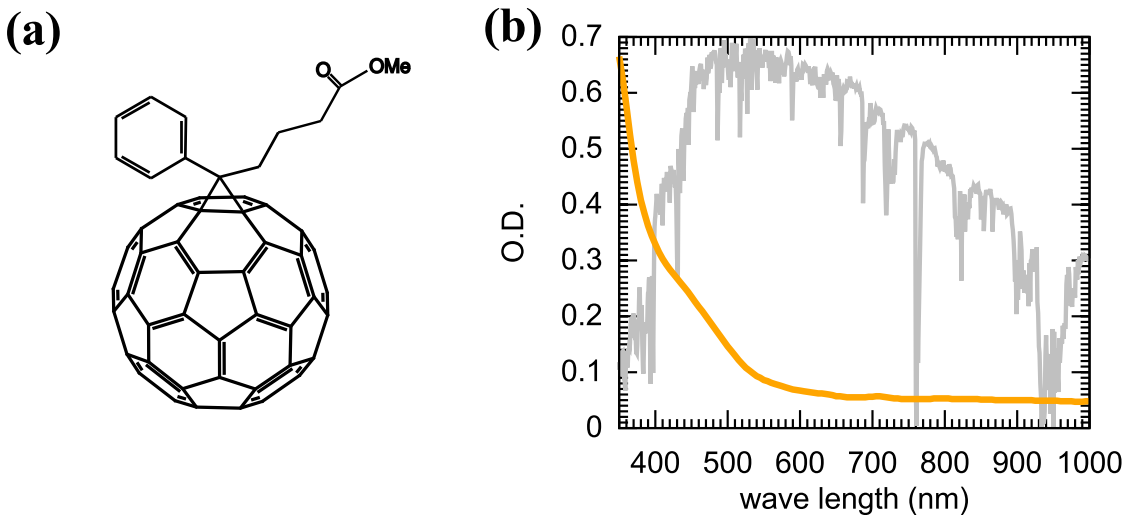


Fig.38　(a) Chemical structure of [6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester ($PC_{61}BM$). (b) Absorption spectra od $PC_{61}BM$ in thin film. The film was fabricated by spin-coating at room temperature with 1wt% chloroform solution.

5.2.3　ドナー・アクセプタ材料のエネルギーレベルと混合薄膜の光吸収スペクトル

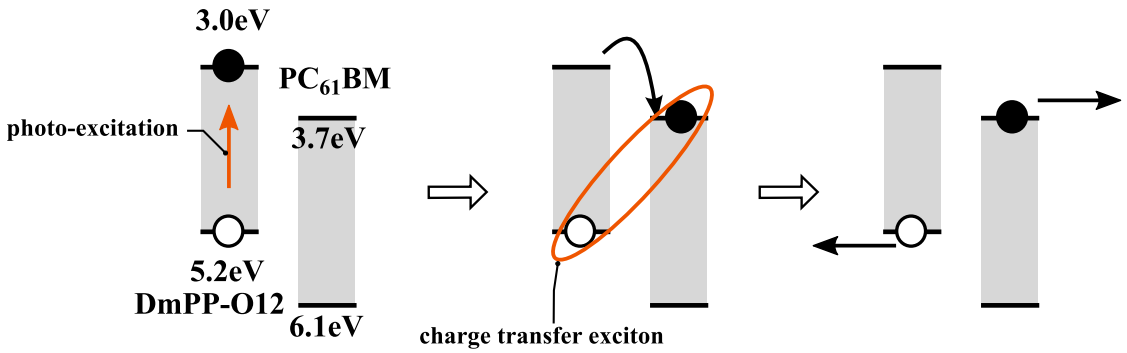


Fig.39　Energy diagram of DmPP-O12 and $PC_{61}BM$. Photo- carrier generation processes are as follows: first, light is absorbed in the organic layer, and excitons are generated. Second, these excitons are diffused randomly in the layer. Third, at the Donor/Acceptor interfaces, exciton changes into charge transfer exciton which easily dissociates to free carriers. Finally, holes and electrons transport through donor and acceptor, respectively.

Fig.39 にこの系のエネルギー図と光キャリア生成プロセスを示す。DmPP-O12 の HOMO レベルは AC-2(理研計器) を用いて測定した。LUMO レベルは得られた HOMO レベルをもとに光学吸収から算出した。$PC_{61}BM$ のエネルギーレベルは文献値である。文献によって 0.1〜0.2eV ほどずれがあるが、最も一般的な値を採用した。

二種の有機材料の混合で、ドナー/アクセプタの役割はそれぞれの分子のエネルギーレベルの位置関係で決まる。DmPP-O12 と $PC_{61}BM$ では、DmPP-O12 よりも深い LUMO レベルを持つ $PC_{61}BM$ が電子を受け取るアクセプタであり、逆に $PC_{61}BM$ より浅い HOMO レベルを持つ DmPP-O12 がホールを受け取る (電子を供与する) ドナーである。このように段違いのエネルギーレベルを持つ材料系でないと、有機薄膜太陽電池として動作しない。

光キャリア生成プロセスは以下である。はじめに有機薄膜中で光吸収し、励起状態が形成される。吸光度から考えて大部分は DmPP-O12 上で光吸収を起こす。この励起子はフレンケル型であり、1 分子に局在化しているため容易に解離できない。励起子は拡散し、D-A 界面に達したものが電荷移動型励起状態を形成する。電荷移動型励起子はドナーとアクセプタがそれぞれホールと電子を受け取った状態であり、この状態は比較的容易に自由キャリアへの解離ができる。解離したホールはドナーを、電子はアクセプタ分子上を伝導し、電極に達する。これが本系の基本的な動作機構である。

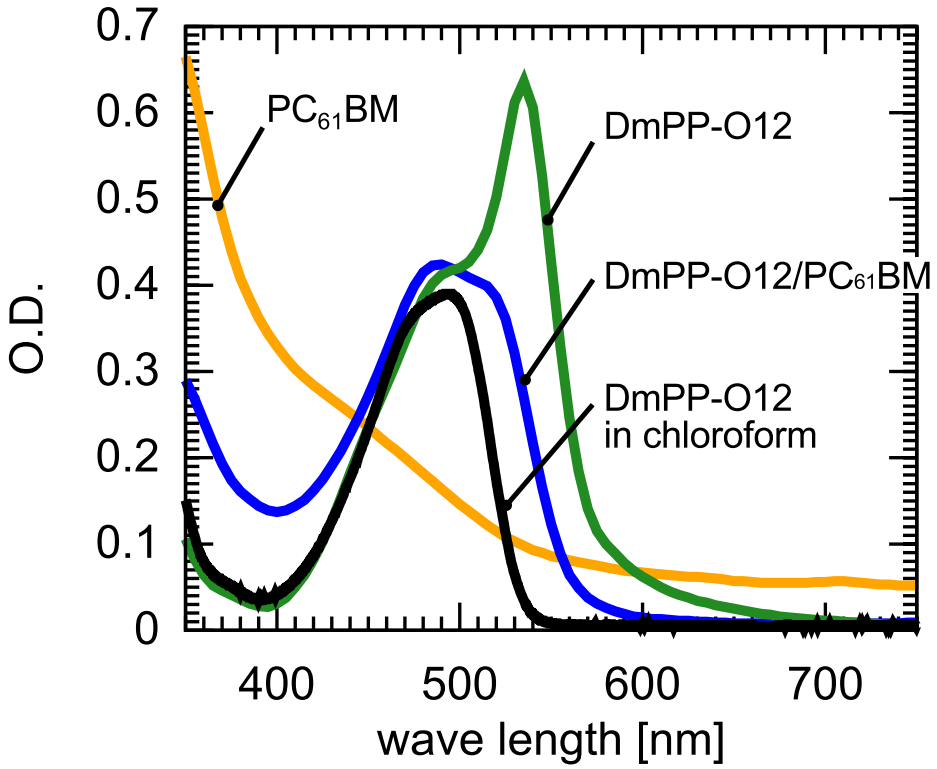


Fig.40　Absorption spectra of DmPP-O12:$PC_{61}BM$ mixture, neat DmPP-O12, neat $PC_{61}BM$. Measurement was carried out at room temperature with thin film of about 200nm. 1×10^{-5}mol/L chloroform solution was also measured for comparison. The mixture film has large absorption around 400nm, owing to the absorption of $PC_{61}BM$. The absorption of the mixture blue-shifts compared to neat DmPP-O12 film, because the molecular interaction was weakened in the mixture.

薄膜状態の DmPP-O12:$PC_{61}BM$ 混合系の吸収スペクトルが Fig.40 である。膜厚は約 200nm

である。比較のためそれぞれの材料の単体薄膜のスペクトルと、DmPP-O12 の 1×10^{-5}mol/L クロロホルム溶液のスペクトルを示す。可視域では混合系のスペクトルは DmPP-O12 単体のスペクトルで決まるが、ずれが生じている。1 つのずれは 400nm 付近で、この部分は $PC_{61}BM$ の吸収との足し合わせになっている。2 つめは、単体に比べて混合系のスペクトルに短波長シフトが見られる。このシフトは DmPP-O12 を溶液にした場合より顕著である。可視域の吸収は分子間の π-π 相互作用により支配されており、混合中では DmPP-O12 の分子間相互作用が弱まっているためである。550nm 付近の特徴的な吸収ピークが混合系では消失することも DmPP-O12 の相互作用の減少を意味する。

5.3　素子構造および作製プロセス

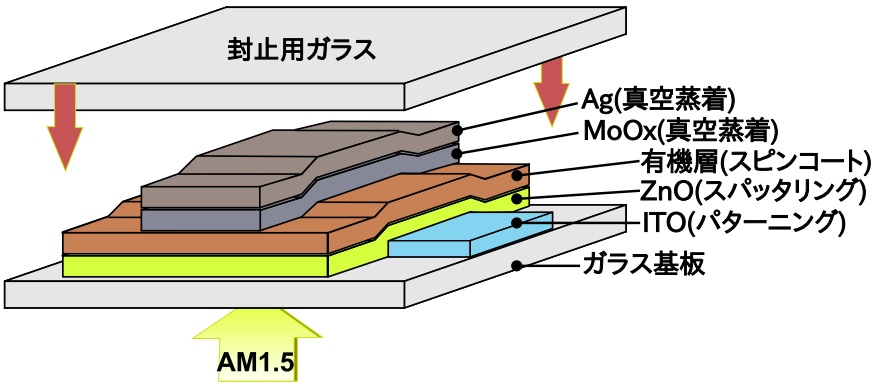


Fig.41　Solar cell structure.

素子の作製は以下の手順で行なった。

1. ITO 付ガラス基板を洗浄し、バッファ層を形成した。ITO をホール収集電極とする場合には導電性ポリマー PEDOT:PSS をエタノールと 4:1(w/w) で混合した溶液を 3000rpm, 30s でスピンコートし、約 20nm のバッファ層を得た。電子収集電極とする場合には ZnO を DC-スパッタリングし、約 50nm のバッファ層を得た。
2. 基板をグローブボックスへ移し、ドナー:アクセプタ比が 2:1 で混合した 1wt% のクロロホルム溶液を 300rpm, 5s → 700rpm, 30s でスピンコートした。得られた膜厚は約 200nm である。
3. 真空蒸着器を用いて 2×10^{-6}Torr でメタルマスクを介して裏面電極を形成した。
4. グローブボックス中でガラス基板とエポキシボンドで素子を封止した。

5.4　素子特性の安定化

有機電子デバイスは大気中の酸素や水分に暴露されると、化学反応により有機半導体が酸化されたり、電極-有機層のコンタクトが悪化し、特性が減少する。特に有機薄膜太陽電池は有機層の直列抵抗と電極との接触抵抗が効率に直接影響するため、酸素・水分の影響を除くことが重要である。そのため、乾燥窒素で満たされたグローブボックス中で素子作製を行い、大気暴露することなく有機層製膜・電極形成・素子封止をして素子の安定性が確保される。素子特性の安定化は将来実用化される際にも懸念される要素であるが、実験室レベルでも素子特性の比較・検討の再現性/信頼性に影響するため、必須である。

本検討では有機層の成膜はグローブボックス中で行なったが、装置の関係上一度大気暴露しないと裏面電極の形成ができなかった。そこで有機薄膜太陽電池の比較/検討に先駆けて、特性を安定して評価可能な素子構造の実現を目指した。

5.4.1　素子構造:順構成と逆構成

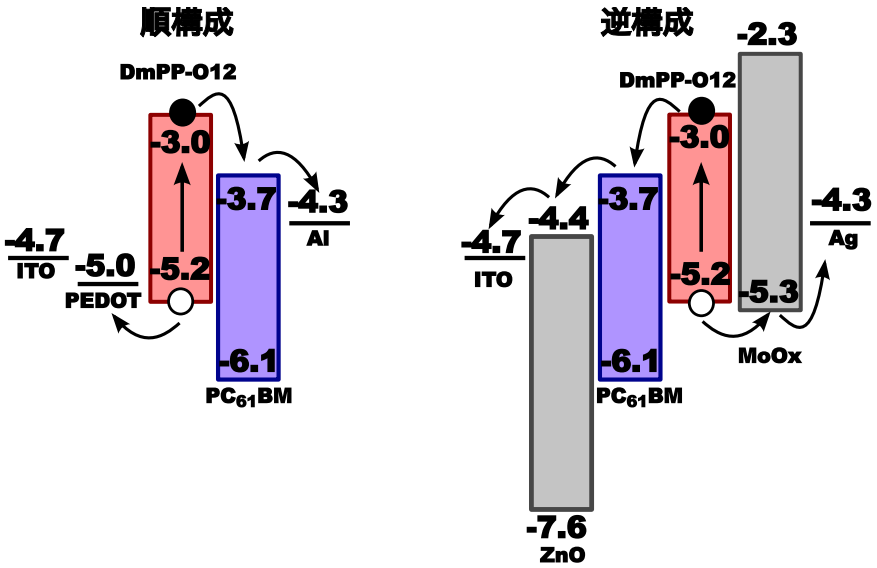


Fig.42　Conventional and inverted structure of organic solar cells.

有機薄膜太陽電池分野で主に検討される素子構造は、順構成と逆構成の 2 つがある。この呼び名の正確な定義はあいまいであるが、多くの場合順構成は透明電極がホール収集電極であり、逆構成では電子収集電極である。初期の検討ではホール収集透明電極に ITO、裏面電極に Al が用いられたが、Al の不安定性が問題になり、徐々に裏面電極に Ag を用いた逆構成素子の検討が進んでいる。

本系における順構成と逆構成のエネルギー図が Fig.42 である。実際の素子はバルクヘテロジャンクション構造であるため、D-A の接合は膜中に分布するが、ここでは分かりやすさのため D/A 単接合のように描いた。重要なのは、電子収集電極の仕事関数とアクセプタの LUMO レベルのマッチングと、ホール収集電極の仕事関数とドナーの HOMO レベルのマッチングである。順構成では、ホール収集電極はバッファ層として導電性ポリマー PEDOT:PSS で修飾し、電子収集電極の Al はそのまま用いる。これが当該研究領域で最もよく検討される素子構造である。一方、逆構成では電子収集電極、ホール収集電極ともにバッファ層が必要である。バッファ層は数種類報告されているが、ここでは標準的な ZnO と MoOx をそれぞれ電子、ホール収集電極側に用いた。

5.4.2　順構成の問題: Al 表面の酸化

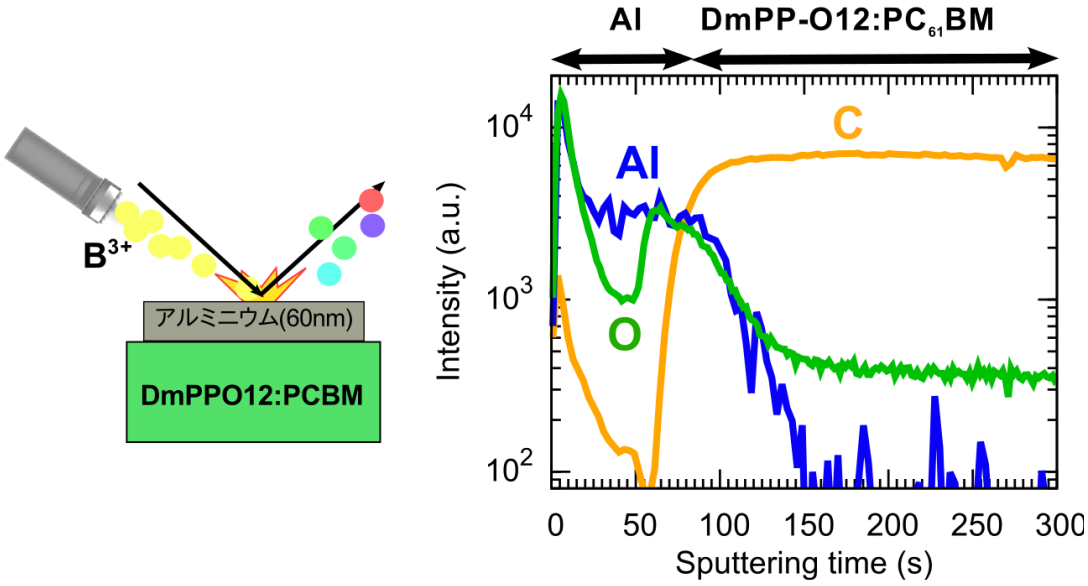


Fig.43　Atomic distribution of Al/DmPP-O12/PC_{61}BM thin film determined by time-of-flight secondary ion mass spectrometer (TOF-SIMS). Primary ion was Bi^{3++}, and analized area was $300\times300\mu m^2$. At a Al and organic layer interface, a lot of oxigen atoms were detected, which indicated Al electrode was oxidated.

Fig.43 が、DmPP-O12:PC_{61}BM 混合膜の上から Al を真空蒸着し、Al 側から time-of-flight secondary ion mass spectrometer (TOF-SIMS) で元素分析した結果である。Al 蒸着後大気暴露した。測定は東工大/大岡山分析支援センターに依頼した。スパッタリング時間が短い領域に Al が多く検出され、50-100s あたりから有機層由来の炭素が現れた。Al と有機層の界面において酸素原子のピークが観測された。これは有機層表面で Al が酸化され酸化アルミ Al_2O_3 が形成されていることを示す。

このように Al の表面が自然酸化されることは有機半導体分野で常識的な事実であり、しばしば有機半導体とのコンタクトを悪化させる。大きな問題はどれぐらいコンタクトが悪化するかをコントロールできないことである。そのため本研究の初期には、素子特性がサンプルごとに大きくばらつき、素子どうしの比較が難しかった。そのため Al の使用をやめ、大気安定な Ag を使った逆構成の実現を試みた。

5.4.3　順構成、逆構成の特性の安定性

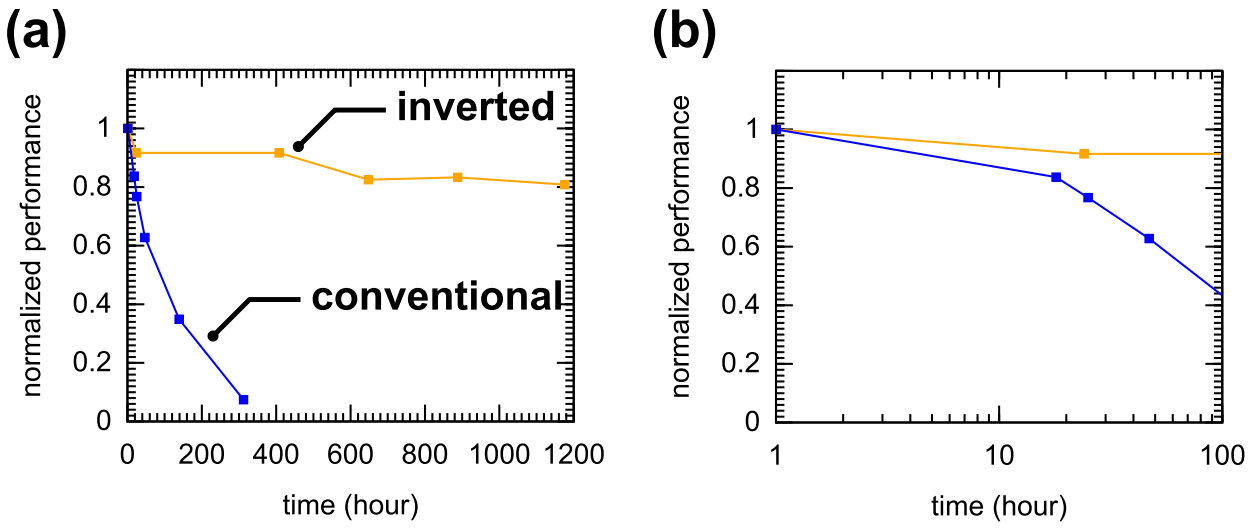


Fig.44　Normalized performance (power conversion efficiency) of conventional and inverted type solar cells. (a) 0 to 1200 hours. (b) 1 to 100 hours. The performance of conventional device was degraded more than 50% after 100 hours; however, inverted device kept its performance 80% after 1200 hours. This degradation was due to the oxidation of aluminum electrode.

Fig.44 が、順構成と逆構成素子の電力変換効率の時間依存性である。素子を大気中で保管した際の特性の変化を測定した。Fig.44(b) は、100 時間までの拡大図である。逆構成素子は 1200 時間後に初期特性の 80% を維持したのに対し、順構成は 100 時間で 50% を割り込んだ。この急峻な特性の劣化は Al 電極の酸化が原因と考えられる。

時間変化だけを考えても Al を用いない逆構成が優位であるが、さらに作製する素子ごとのばらつきも逆構成が小さく、順構成で大きい。データとしてまとめられていないが、Al 蒸着時の Al ソースが酸化されていたり、蒸着レートが遅いと特性が減少する傾向があった。これらを総合的に考慮して、本論の検討を進めるにあたり、逆構成の使用がデータの信頼性を確保するために必要であると判断した。以降のデータは全て逆構成素子で得られた結果である。

5.5　太陽電池特性

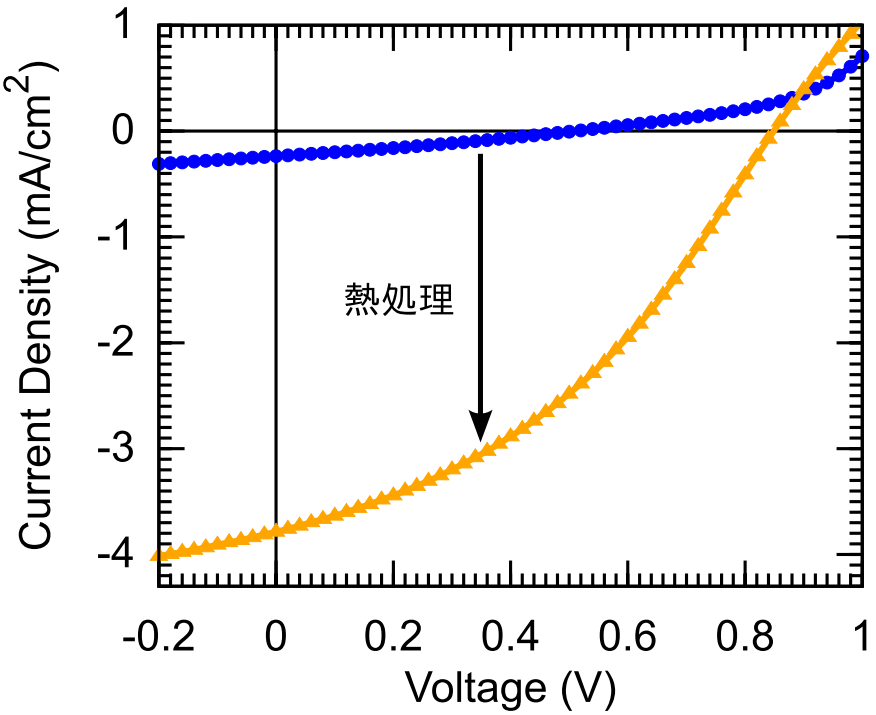


Fig.45　J-V characteristics of ITO/ZnO/DmPP-O12:PC_{61}BM=2:1/MoOx/Ag cell under simulated sun light (AM1.5, 100mW/cm^2) at room temperature. Electrode area was 4mm×4mm. Thermal annealing was carried out at 60 ℃ for 30min. Before annealing, the efficiency was 0.035%; however, after the thermal annealing, efficiency was improved more than 30 times than that of before. This enhancement was expected owing to the improvement of both carrier generation and transport.

table.4　J_{sc}, V_{oc}, FF, and PCE of Fig.45

	J_{sc} [mA/cm^2]	V_{oc} [V]	FF	PCE [%]
熱処理前	0.24	0.5	0.3	0.035
熱処理後	3.8	0.84	0.39	1.2

Fig.45 に擬似太陽光 (AM1.5, 100mW/cm^2) 照射下における電流-電圧特性を示す。素子構造は ITO/ZnO/DmPP-O12:PC_{61}BM=2:1/MoOx/Ag、電極面積は 4mm × 4mm である。作製は若干の光電特性が見られるが、効率は 0.035% にとどまった。一方、素子に 60 ℃で 30 分の熱処理を施すと、効率は 1.2% と約 35 倍に改善した。Table.4 にあるように全ての素子特性が改善したが、特に Jsc の増加が著しい。この結果はキャリア生成効率 (＝光励起子解離効率) とキャ

リアの輸送効率の両方の改善が寄与していると予想された。

5.5.1　光学特性

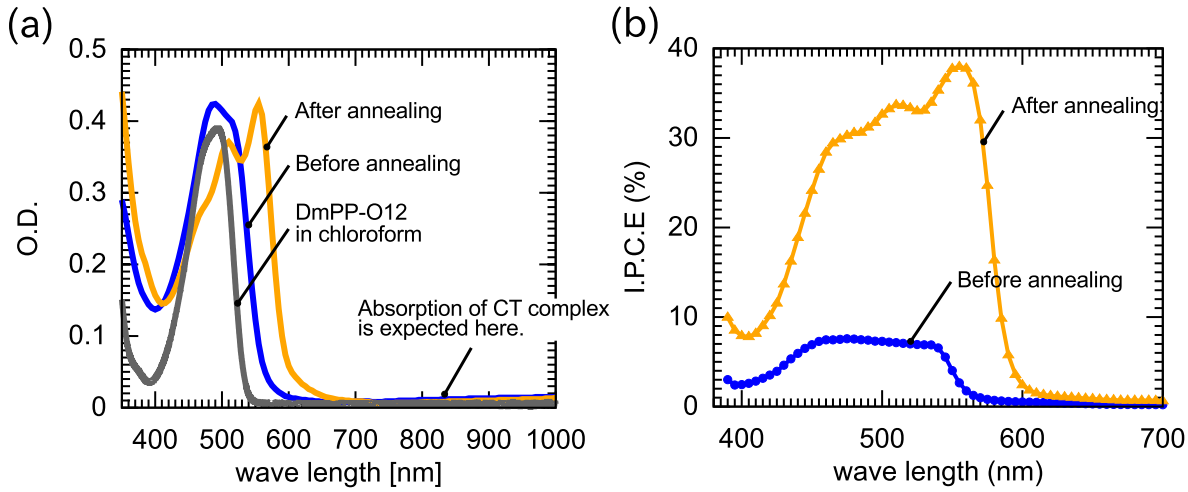


Fig.46　(a) Absorption spectrum of DmPP-O12:$PC_{61}BM$ composite thin film of about 200nm. 1×10^{-5}mol/L chloroform solution was also measured for comparison. (b) Incident photon to current efficiency (IPCE) of the cell before and after annealing. Light absorption redshifted after thermal annealing owing to the enhanced molecular interaction of the donor material. The absorption in the visible region increased by about 30% after the thermal annealing, but this cannot explain such drastic improvement in the cell performance. The IPCE spectra also redshifted corresponding to the redshift of the absorption, while the value of the IPCE is enhanced in the entire spectrum range.

Fig.46(a) が DmPP-O12:$PC_{61}BM$ 混合系の熱処理前後における吸収スペクトルである。比較のため DmPP-O12 のクロロホルム溶液中 (1×10^{-5}mol/L) でのスペクトルも示す。熱処理によって吸収スペクトルが長波長シフトした。また、580nm 付近に特徴的なピークが現れた。これは熱処理により DmPP-O12 の凝集状態が変化し、分子間の相互作用が強くなったためである。

D-A 混合系では電荷移動型 (Charge Transfer: CT) の錯体が形成されることがある。こういった CT 錯体状態が高い濃度で形成されていれば、ドナー材料の HOMO からアクセプタ材料の LUMO へ遷移する光吸収が観察されるはずである。HOMO-LUMO のギャップから計算される CT 錯体の吸収波長域は 860nm 付近であるが、Fig.46(a) には CT 錯体に由来するピークはない。したがって混合状態ではドナー/アクセプタはそれぞれの凝集体で存在し、その CT 錯体はほとんど形成されない。D-A の接合界面が膜中全域で理想的に存在すれば光吸収が D-A 間で起こるが、現実には依然としてドナー/アクセプタ分子それぞれが光を吸収し、生成した励起子が拡散によって D-A 界面に達した後、電荷移動型の励起状態を形成している。

光吸収は熱処理前後で約 30% ほど増加したが、この増分は 35 倍の太陽電池の特性向上を説明できない。Fig.46(b) が Incident photon to current efficiency (IPCE) スペクトルである。IPCE は入射フォトン数に対する取り出されたキャリアの数であり、各波長における外部量子効率 (External quantum efficiency: EQE) と等価である。以後 IPCE と EQE は外部量子効率という言葉で表現する。吸収波長の長波長シフトに対応して、IPCE スペクトルもシフトする妥当な結果を得た。また熱処理により、同じ吸光度の波長においても IPCE が増加した。このことより光吸収量の変化が特性向上の主要因でないことがわかる。特性向上の要因はキャリアの生成および輸送にあることが明らかになった。

5.5.2　光強度依存性

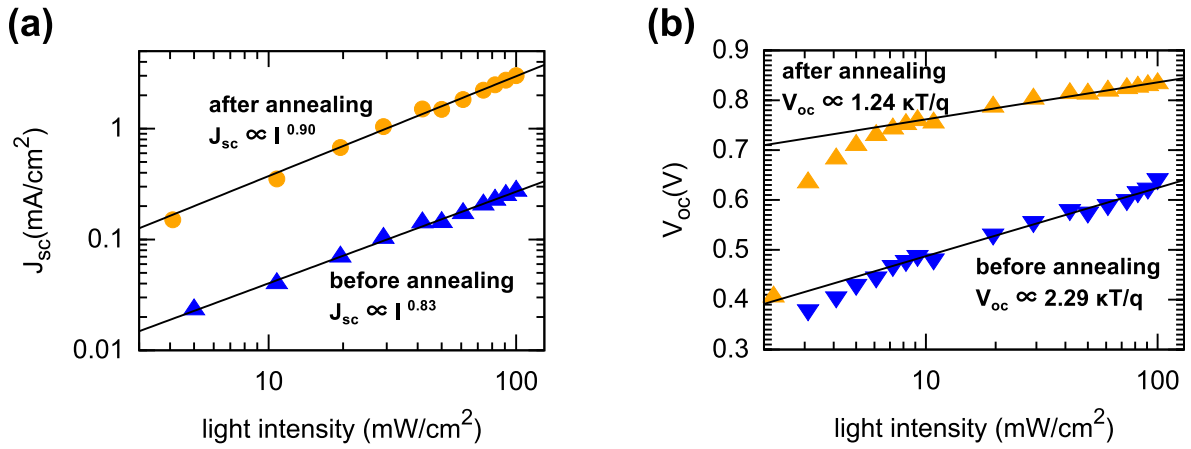


Fig.47　Light dependance of (a) short circuit current (J_{sc}), and (b) open circuit voltage (V_{oc}).

Fig.47 が、短絡電流 J_{sc} と開放電圧 V_{oc} の入射光強度依存性である。J_{sc} と V_{oc} の光強度依存性から主に再結合過程が議論される [91,92]。

Fig.47(a) が短絡電流の入射光強度依存性である。熱処理前後の測定結果を示した。4〜100mW/cm^2 の範囲で、光強度と短絡電流に直線関係がみられた。比例係数は熱処理前が 0.83、熱処理後が 0.9 であり、ほぼ 1 に近い。Langevin 再結合として記述される、bimolecular recombination のレートは

$$R = \frac{e}{\epsilon}(\mu_p + \mu_e)np = \gamma np$$

であり、R はキャリア濃度の 2 乗に比例する。そのため、bimolecular recombination が支配的になると、J_{sc} の比例係数は 0.5 に近づく [93]。ここで得られた 0.83、0.9 という値は他の系で

も報告される一般的な値であり[94,95]、短絡電流が光強度に 1 次で比例することから、回路短絡時に 2 分子に局在化した電子とホールが直接再結合する bimolecular recombination の影響は少ない[95]。熱処理によって比例係数がより 1 に近づいたのは、再結合の影響がより少ないことを意味しており、変換効率が向上した結果と矛盾しない。

回路開放時に電流は生じないため、光生成キャリアは全て素子中で失活する。したがって開放電圧は短絡電流よりも再結合過程に敏感である。短絡電流付近では monomolecular recombination が支配的でも、開放電圧付近の低内部電界領域ではキャリア密度が高まるため bimolecular recombination が支配的になるという報告がある[96]。

Fig.47(b) が開放電圧の入射光強度依存性である。bimolecular recombination のレートが、monomolecular recombination のレートよりも十分速く、bimolecular recombination が支配的であるとき、開放電圧は

$$V_{oc} = E_g - \frac{\kappa T}{q} ln(I)$$

と表せる[96]。

ここで E_g はドナーとアクセプタの擬フェルミレベルの差、I は入射光強度である。bimolecular recombination が支配的であれば、開放電圧の光強度依存性の比例係数は 1 に近づく。逆に monomolecular recombination が支配的になると、入射光強度依存性はより大きくなり、比例係数も大きくなる[97,98]。熱処理前は比例係数 2.29 と大きな光強度依存性が現れた。前述のように V_{OC} 付近では bimolecular recombination が支配的であるという報告があるが、熱処理前の素子ではむしろ monomolecular recombination の影響が大きい。これは薄膜中にキャリアトラップが多量に存在することを意味する。熱処理後は比例係数 1.24 であった。報告された他の系でも同様の値が得られており[99]、開回路下でキャリア密度が高まったことによる bimolecular recombination の影響と理解できる。

光強度が小さい領域では熱処理の有無によらず、直線関係から顕著な逸脱がみられた。光強度が小さいため、キャリア密度が少なく、monomolecular recombination の影響が大きくなったためと考えられる。

以上のように、液相物質の多結晶薄膜を用いた太陽電池で、熱処理により特性が大きく向上する結果が得られた。その原因は光吸収等の光学的な理由ではなく、キャリアの生成/収集効率の上昇にあると予想された。事実、短絡電流/開放電圧の光強度依存性から、熱処理前後でキャリア収集に影響する再結合過程が異なることがわかった。

熱処理による有機薄膜太陽電池の特性向上は他のポリマーや低分子の系でも報告されてお

り[100–103]、相分離の促進もしくは結晶性の向上として理解される。しかし液晶材料を用いた系は新規で、熱処理に対する基礎的な知見がない。よって液晶材料を用いた薄膜太陽電池の基礎体系を確立するには、熱処理の効果を明らかにすることが必須と考え、詳細を解明した結果を次節で論じる。

5.6 熱処理の効果の解明

熱処理が液晶材料を用いた太陽電池特性に与える影響を明らかにすることを目的に、DmPP-O12 と $PC_{61}BM$ の混合薄膜の物性評価を行なった。

5.6.1 偏光顕微鏡観察

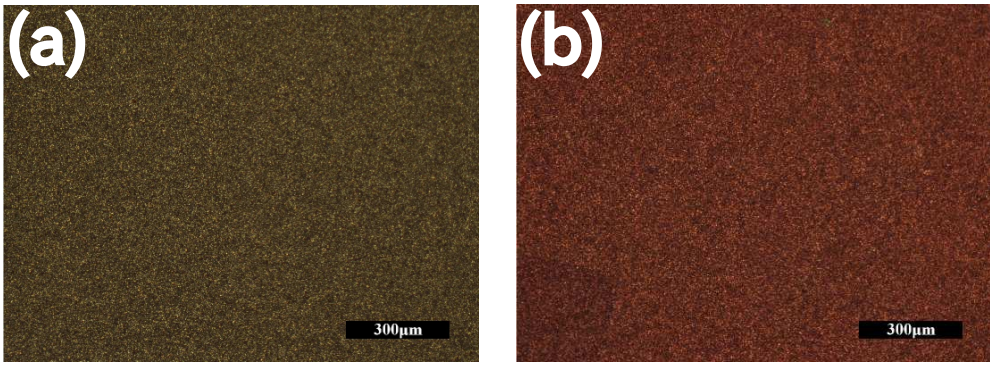


Fig.48 Reflection polarized optical microscope images of DmPP-O12 and $PC_{61}BM$ composite thin film under crossed nicol. (a) Before thermal annealing. (b) After thermal annealing. The scale bar is 300μm. The texture changed from dark to bright during thermal annealing, which indicates molecular orientation changed.

Fig.48 は混合薄膜の熱処理前後の反射偏光顕微鏡写真である。クロスニコルの条件下で観察した。Fig.48(a) が熱処理前、(b) が熱処理後である。薄膜の厚さが 200nm と薄いことと反射で観察していることでリタデーションが小さいが、熱処理前と後で全体の干渉色が暗から明へ変化した。この変化は熱処理の開始とともに膜の一部で起こり、時間とともに膜全体へ進行する。熱処理の完了時間はおおよそ 10 分から 15 分程度であるが、膜厚が薄いほど時間がかかる傾向にあった。30 分で確実に処理が終了する。この偏光顕微鏡像の変化は分子の配向が基板に対して垂直から水平へと変わったことを示唆する。

5.6.2　XRD 測定

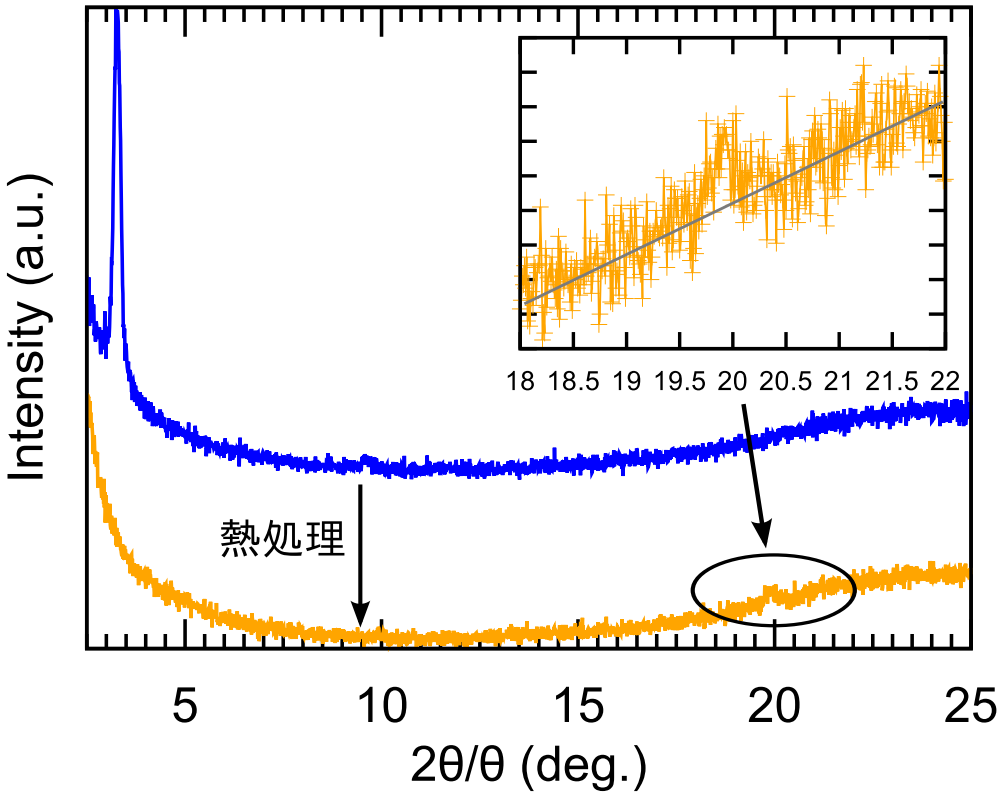


Fig.49　X-ray diffraction patterns of DmPP-O12 and $PC_{61}BM$ (2:1 w/w) composite thin film, before (blue line) and after (orange line) the thermal annealing. In both cases, measurement was conducted through a 100 nm Al electrode onto the thin film layer. The inset shows an enlarged view from 18^o to 22^o. The gray line is calculated by least-squares method.

Fig.49 が混合薄膜の 1 次元 X 線回折パターンである。混合膜の上に Al を蒸着したデバイスの構造で、Al を透過して測定を行なった。インセットは 18〜22^o の拡大図で、直線は最小二乗法による近似である。熱処理前 (blue line) は低角側 3.25^o に鋭いピークが現れ、d-spacing は 27.1 と計算された。一方、熱処理後はこの低角の鋭いピークは完全に消失した。かわりに 19.9° に d-spacing が 4.5 に対応した弱いピークが現れた。経験的に 3.25^o のピークは液晶分子の長軸に対応し、19.9^o のピークは分子間に対応していると考えられた。これは分子の配向が基板に対して垂直から水平へ変化したことを意味し、偏光顕微鏡観察結果と一致する。

Fig.50 が混合薄膜の 2 次元 XRD 測定結果である。熱処理前 (a) は低角側に 3 次までのピークが検出された。1 次元の場合に高次回折ピークが得られなかったのは、装置の検出能の差である。一方、熱処理後 (b) になると低角のピークは明確に弱くなる。しかし、依然として検出されており、熱処理後も薄膜の一部で垂直配向になっている部分が存在している。熱処理に

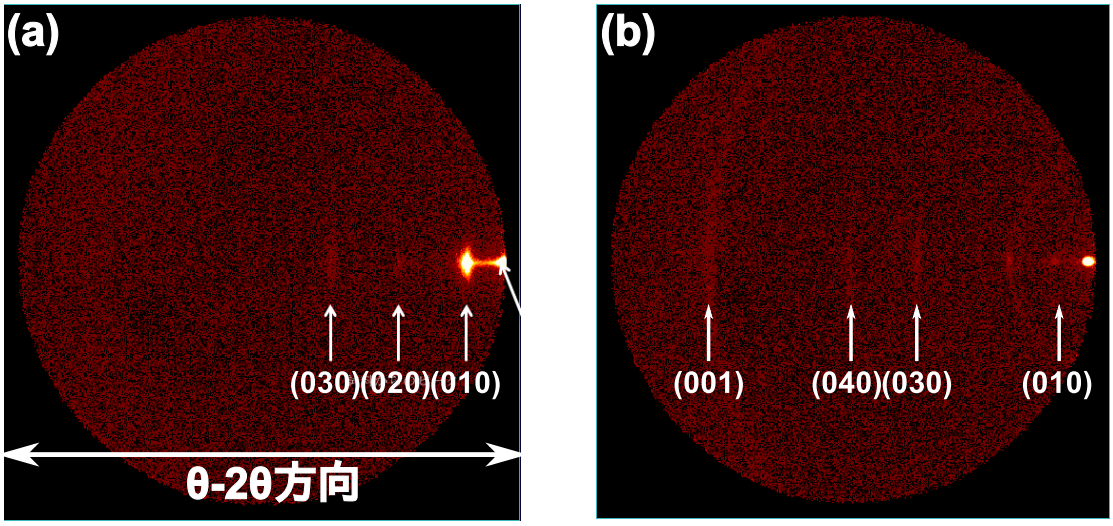


Fig.50　2-dimensional X-ray diffraction patterns of DmPP-O12 and $PC_{61}BM$ (2:1 w/w) composite thin film, (a) before and (b) after the thermal annealing.

よって広角のピークがみえるようになるが、強度は弱く、また円弧方向に広がっている。このことから、熱処理によって水平配向に変化することは間違いないが、水平配向の結晶性は高くないことが予想される。

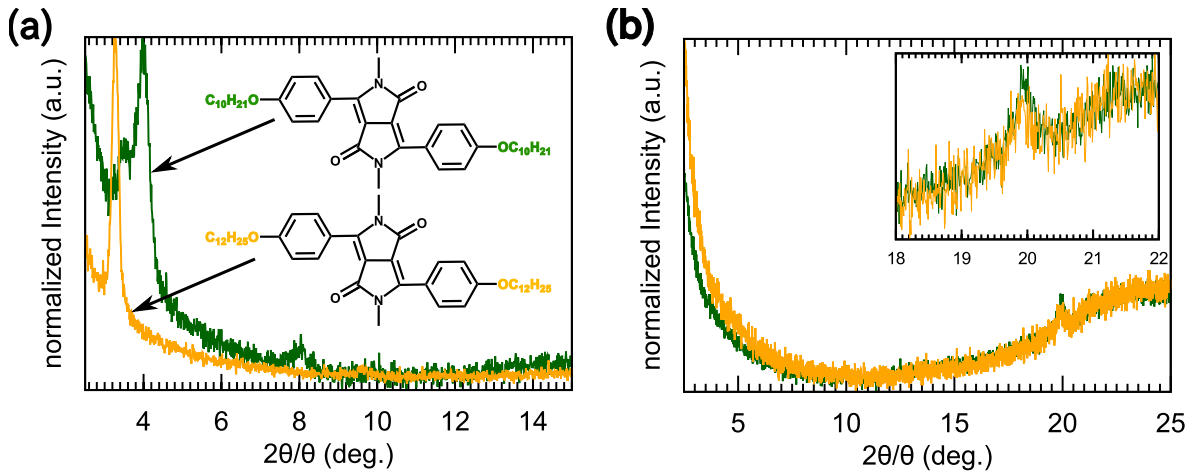


Fig.51　X-ray diffraction patterns of DmPP-O12/$PC_{61}BM$ (2:1 w/w) and DmPP-O10/$PC_{61}BM$ composite thin film. (a) Before and (b) after the thermal annealing. In both cases, measurement was conducted through a 100 nm Al electrode onto the thin film layer. The d-spacing calculating from lower peaks were smaller in the case of DmPP-O10 than DmPP-O12. This results indicate this sharp peak can be attributed to the molecular long axis. On the other hand, small peak around 20^o appeared in both cases, which meant this peak can be attributed to inter molecular distance.

ピークの帰属を正確にするため、側鎖アルキル鎖が炭素 4 個短い 3,6-bis(4-

(dodecyloxy)phenyl)-2,5-dimethylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (DmPP-O10) を用いて同様の測定を行なった。結果が Fig.51 である。熱処理前に見られる低角のピークは DmPP-O12 の 3.25^o から、アルキル鎖の短い DmPP-O10 で 3.97^o と広角側にシフトした。このシフトは d-spacing が小さくなったことを意味し、これは DmPP-O12 と O10 の分子長の違いに由来する。つまり、低角側のピークはスメクチック液晶が形成する分子層の層間距離に対応し、スピンコート膜中で分子が基板に対し傾いて垂直配向している。一方、広角側の弱いピークは DmPP-O12、O10 いずれの場合にも同様に観測され、側鎖アルキル部位の長さに無関係であった。このことより広角側のピークがπ共役系コア部のパッキングで決まる分子間距離に対応している、つまり分子が基板に対して水平配向であることが確認された。

以上のように偏光顕微鏡と XRD 観察から、ドナー/アクセプタ混合薄膜中の液晶分子の配向が、熱処理により基板に対して垂直から水平へと変化することが見出された。この結果は偏光顕微鏡観察の結果 (暗視野→明視野) ともよく一致する。よく知られた事実として、液晶材料を片側が空気に接した条件、例えば溶液からのスピンコートで薄膜化すると、分子は基板に対して垂直に配向することがある。本系でも同様の現象が起こっており、成膜直後に液晶材料は基板に対して傾いて垂直配向するが、熱エネルギーを得ることでより安定な水平配向へと変化たものと考えられる。

Fig.52 は同じピロロピロール骨格を持つが液晶性を示さない材料 (Dec-PP-Ph) と、$PC_{61}BM$ の混合系の薄膜の XRD 測定結果である。明確なピークが低角側から高次まで現れたが、このピークは熱処理で変化しなかった。ピークから見積もられる d-spacing は 17.2Å と、アルキル鎖方向の分子長 32.1Å より短く、基板に対して分子は傾いていることが示唆されるが、いずれにせよ水平配向は得られなかった。したがって、分子配向の制御は液晶物質の多結晶に特有であり、非液晶物質には見られない利点である。

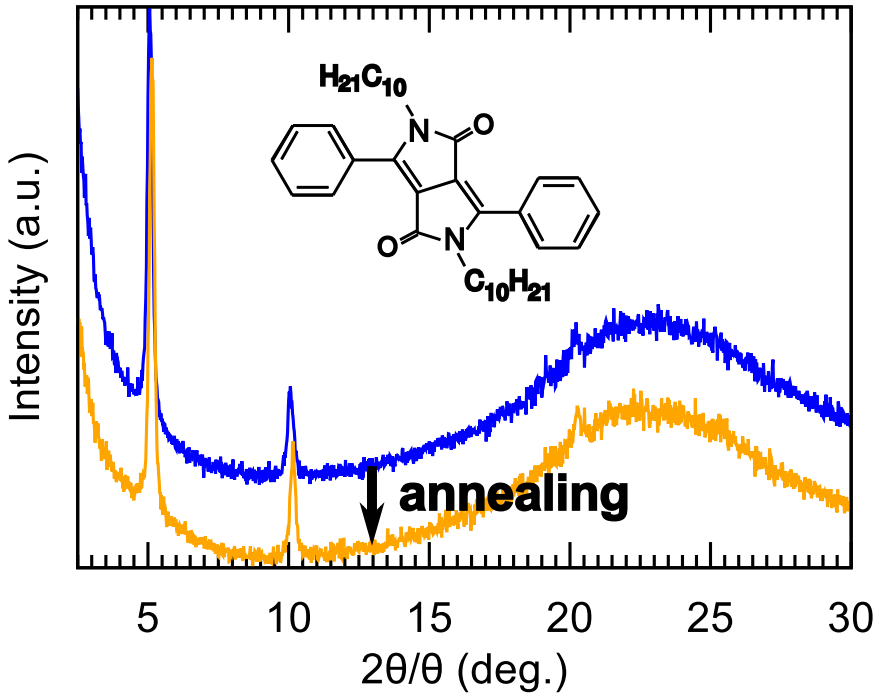


Fig.52 X-ray diffraction patterns of non-liquid crystalline Dec-PP-Ph and $PC_{61}BM$ (2:1 w/w) composite thin film, before (blue line) and after (orange line) the thermal annealing. In the case of non-liquid crystalline material, molecular orientation did not change.

5.6.3 TOF-SIMS 測定

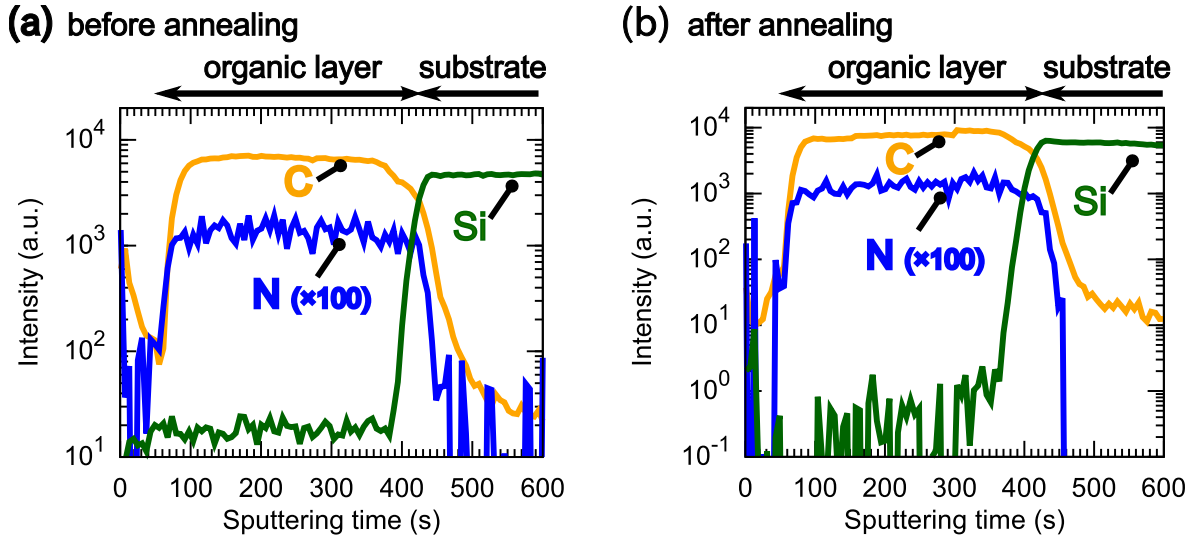


Fig.53 Atomic distribution of DmPP-O12/$PC_{61}BM$ (2:1 w/w) composite thin film on a glass substrate determined by TOF-SIMS. Primary ion was Bi^{3++}, and analized area was $300\times300\mu m^2$. (a) Before and (b) after the thermal annealing. In both cases, the distribution of nitrogen which indicated a distribution of DmPP-O12 was uniform in the organic layer. This results mean segregation of each molecules did not occur in a vertical direction to the substrate.

有機材料の分子凝集は一般的に形状の似たものが集まる傾向があると言われる。そのため棒状の液晶材料と球状のフラーレン誘導体は互いに排斥して凝集すると予想され、熱処理によって基板に対して縦方向に偏析が生じ、太陽電池特性に影響した可能性があった。縦方向の偏析で特性が向上するなら、それは負極/n/n+p/p/正極という p-i-n 接合が形成されたことによる。このような有機材料の接合を蒸着法なしで形成することは困難であり、もし液晶材料の特性で熱処理による p-i-n 接合が実現されていれば、画期的な発見である (当分野ではドナー/アクセプタの混合層を i(interface) 層と表現するので、慣習にしたがった)。そこで飛行時間二次イオン質量分析計 (Time-of-flight secondary ion mass spectrometer: TOF-SIMS) を用いてガラス基板上に形成した DmPP-O12:$PC_{61}BM$=2:1 の混合薄膜の縦方向の元素分析を行なった。一次イオン源は Bi^{3++}、分析面積は $300\times300\mu m^2$ である。Fig.53(a) が熱処理前、(b) が熱処理後の元素分布である。

C と N が有機材料、Si はガラス基板である。膜の表面からスパッタするため、最初に C,N が検出され、有機層を削り終わると基板の Si が検出された。妥当な結果である。ドナー/アクセプタ分子ともに C を含むが、N はドナーである DmPP-O12 のピロロピロール環にのみ存在するため、N の分布がそのままドナー分子の分布である。N のモル濃度は C の 1.75% と少なく、検出強度が小さいため 100 倍して示した。熱処理前後で N の分布は有機薄膜中で一様で

あった。これはドナー/アクセプタの偏析が起こっていないことを示す。当初期待した n-i-p 接合構造は形成されていなかったが、この結果は棒状液晶材料と球状フラーレン誘導体の混合に関する基本的な知見であると言える。

5.6.4　AFM 観察

これまで、XRD 測定により膜全体の分子配向を明らかにし、TOF-SIMS により縦方向の元素分布が一様であることを見出した。最後に AFM による表面観察結果を示す。AFM により表面形状を観察し分子の凝集状態を議論するのは、有機太陽電池の研究で一般的である。

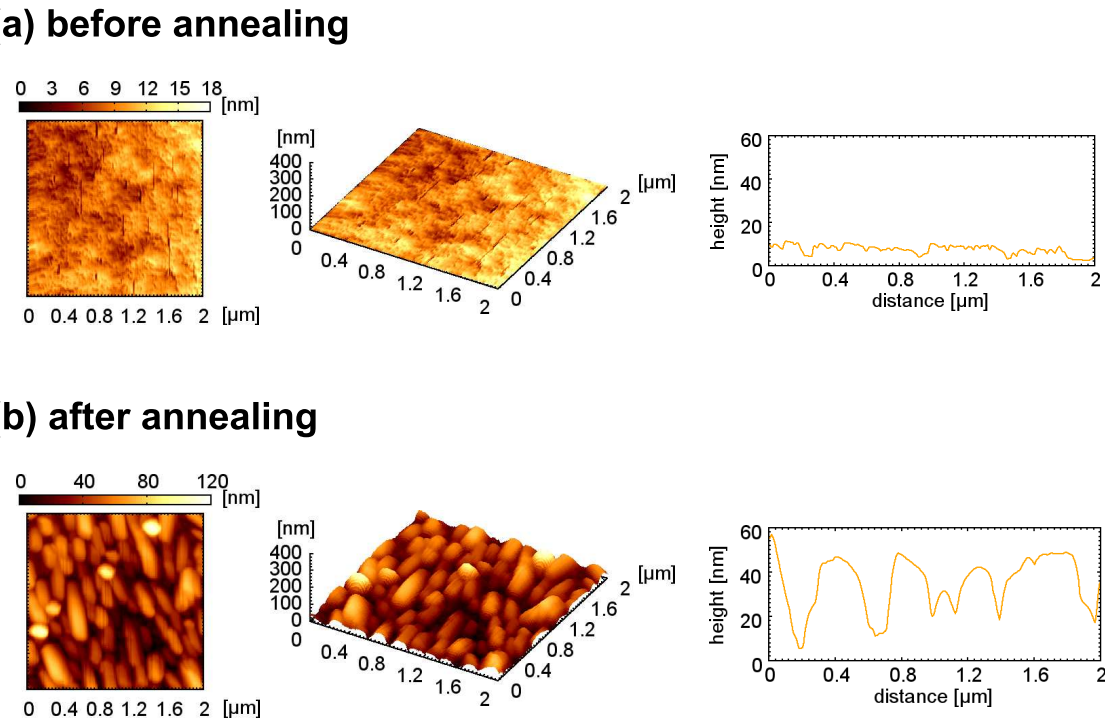


Fig.54　Topography images of DmPP-O12/$PC_{61}BM$ (2:1 w/w) composite thin film on a glass substrate determined by AFM. Dynamic force microscope (DFM) mode was used because the orgrnic material was senstive to a mechanical contact. Measured area was 2.0×2.0μm^2. (a) Before and (b) after the thermal annealing. Before thermal annealing, the surface was flat (RMS: 2.0nm) owing to an amorphous nature of $PC_{61}BM$. On the other hand, after annealing, the sueface was changed into rough, and a lot of grains were observed.

Fig. 54 は、熱処理前後の膜のモフォロジーを AFM により観察した結果である。測定面積は 2μm×2μm、有機材料は機械的な接触に弱いため、ノンコンタクトモードの一種である dynamic force mictoscope (DFM) で非接触の測定を行なった。(a) が熱処理前、(b) が熱処理後である。熱処理前は薄膜の表面は非常にフラットであり、二乗平均面粗さ (Root Mean Square: RMS) は 1.5nm と計算された。一方、熱処理後は平坦な表面に凹凸が現れ、多数のグレインが観察された。RMS も 16.3nm と 1 桁大きくなった。この結果は分子の配向の変化と同時に、分子凝集

も大きく変化したことを意味する。一般的なバルクヘテロジャンクション太陽電池に用いられる非液晶材料では、これほど大きな構造変化は見られず、液晶材料の特徴と考えられる。

より明確に液晶材料の凝集構造を確認するため、混合膜中からフラーレン誘導体を選択的に取り除くことを検討した。そのためにはドナー/アクセプタ材料に対して極端に溶解性の異なる溶媒を用い、フラーレン誘導体のみを溶媒中に溶出する必要がある。種々の溶媒を用いた検討から、ジヨードメタン (CH_2I_2) が適当であることを見出した。ジヨードメタンはフラーレン誘導体のみを溶解し、DmPP-O12 に対してはほぼ溶解性を示さない。

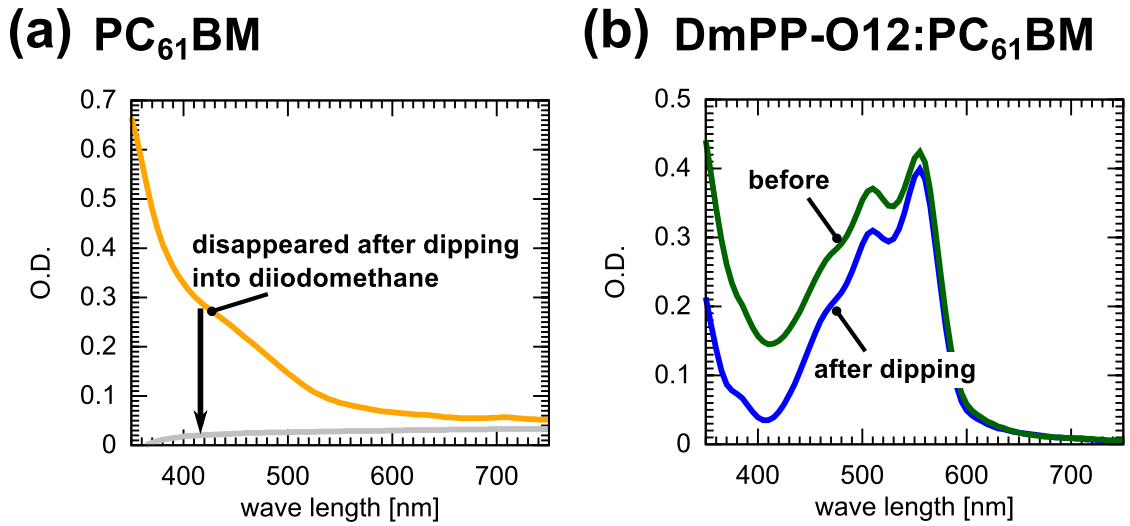


Fig.55　Absorption spectra of (a) $PC_{61}BM$, (b) DmPP-O12/$PC_{61}BM$ (2:1 w/w) composite thin film. These films were dipped into diiodomethane to remove $PC_{61}BM$. Indeed, absorption of $PC_{61}BM$ was disappeared after dipping for 30s. In the composite film, absorption less than 550nm was decreased owing to removing $PC_{61}BM$.

Fig.55 に $PC_{61}BM$ 単体の薄膜と、DmPP-O12:$PC_{61}BM$ 混合薄膜の、ジヨードメタン 30 秒浸漬前後の吸収スペクトルを示す。Fig.55(a) にあるように $PC_{61}BM$ の吸収は、30 秒のジヨードメタン浸漬でほぼ完全に消失した。これは混合薄膜中でも同様で、混合薄膜を浸漬すると、$PC_{61}BM$ の光吸収分だけ吸光度が下がる。しかし DmPP-O12 由来の吸収は変化していない。これはジヨードメタンを用いることで、選択的に $PC_{61}BM$ のみを取り除くことができたことを示す。

熱処理を施していない混合薄膜をジヨードメタンに浸漬したところ、薄膜が全て溶解した。これには 2 つの要因が考えられる。1 つは DmPP-O12 自体の結晶性が低く、溶媒に対する溶解性が高くなっていたこと。もう 1 つは DmPP-O12 と $PC_{61}BM$ がより細かに混合しているため、$PC_{61}BM$ が溶解する際に DmPP-O12 も同時に剥離してしまったことである。

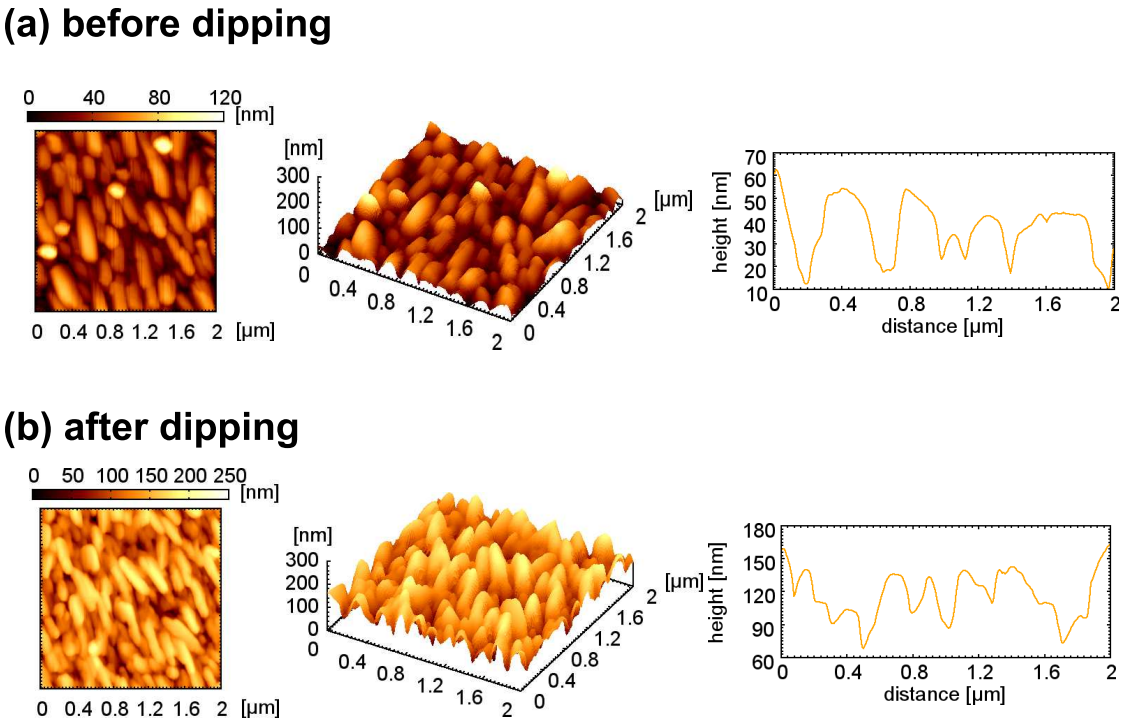


Fig.56　Topography images of DmPP-O12/$PC_{61}BM$ (2:1 w/w) composite thin film on a glass substrate. (a) Before and (b) after dipping into diodomethane for 30s. The film had been thermally annealed at 60 ℃ for 30s before dipping. Measured area was 2.0×2.0μm^2. Numerous grains owing to the thermal annealing was maintained after dipping. That indicates these grains consist of DmPP-O12, and $PC_{61}BM$ was swept out from the liquid crystaline material.

Fig.56 が、熱処理を施した DmPP-O12:$PC_{61}BM$ 薄膜を 30 秒間ジヨードメタンに浸漬した前後の AFM 像である。測定面積は 2μm×2μm である。ジヨードメタン浸漬により $PC_{61}BM$ を除いても、大きなグレイン構造は維持された。つまりこの大きなグレインは DmPP-O12 が凝集した部分である。Fig56 右の断面プロファイルを見ると、ジヨードメタン浸漬によって深さ方向により大きな凹凸が現れている。このことより $PC_{61}BM$ は液晶材料の形成するグレインの間を埋めるように膜中で存在していたと考えられる。これは熱処理によってドナー/アクセプタの相分離が起こることを示している。

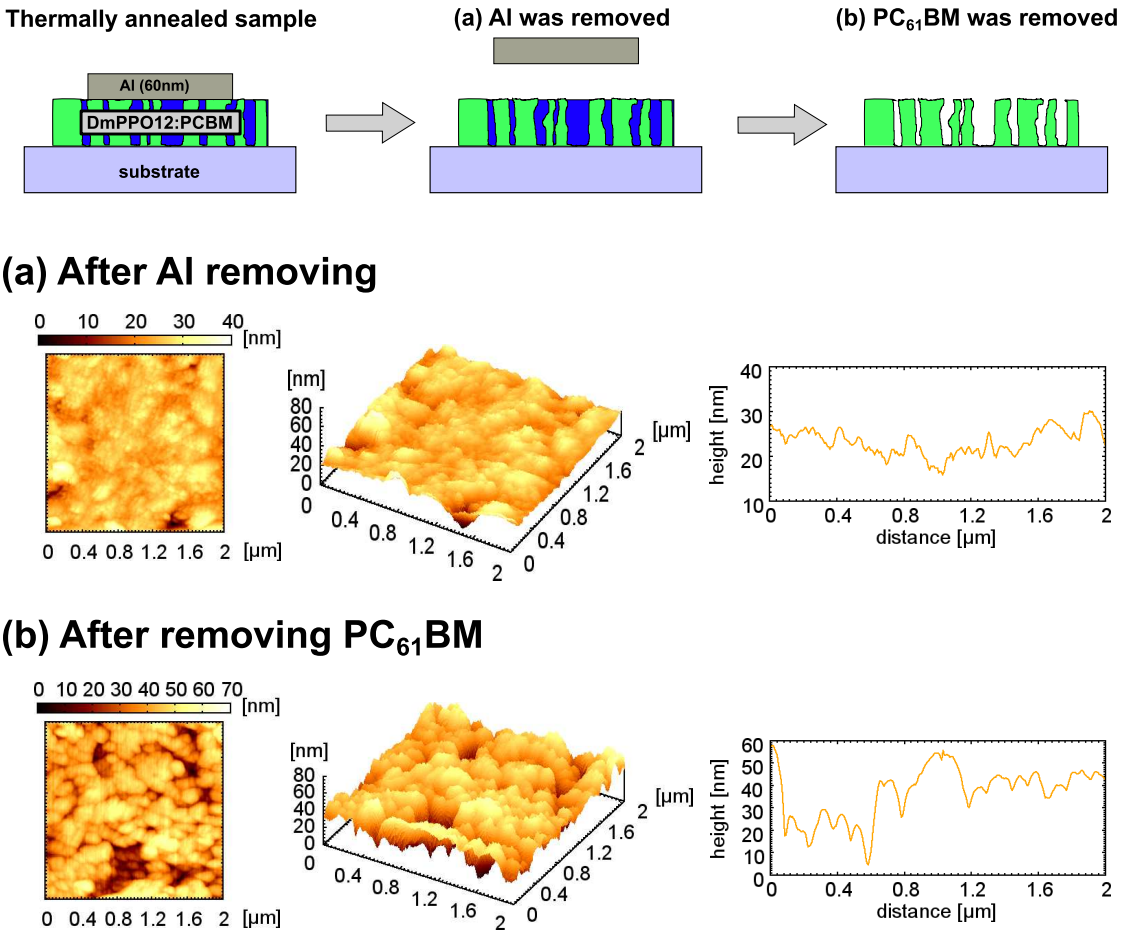


Fig.57 Topography images of DmPP-O12/PC_{61}BM (2:1 w/w) composite thin film on a glass substrate with Al back-contact electrode. (a) after removing Al, (b) after dipping into diodomethane for 60s. The film had been thermally annealed at 60 ℃ for 30s before removing the Al electrode. Measured area was 2.0×2.0μm^2.

ここまでの分子凝集の議論はスピンコートにて作製した薄膜状態の AFM 結果をもとにしている。しかし実際のデバイスでは薄膜は基板と裏面電極に挟まれている。特に、液晶材料は基板との相互作用によってその振る舞いが強く影響されるため、正確な評価には基板と電極に挟まれた薄膜の評価をする必要があった。そこで、裏面電極として Al を蒸着し、素子に熱処理を加えた後、Al を NaOH 溶液を用いて溶解除去し、薄膜表面の観察を行なった。

Fig.57 が AFM 観察結果である。Al の除去後の表面 (Fig.57(a)) は RMS2.62nm と平坦である。Al なしで熱処理をした混合膜の RMS は 16.3nm であり、それに比べると Al が存在するため大きな凹凸の形成が抑えられている。続いて、グレインを観察するため Al を除いた薄膜をジヨードメタンに 60 秒浸漬して PC_{61}BM を除いた。Fig.57(b) を見ると、平坦だった膜に凹凸が見えグレインが現れている。したがってこれまでに議論してきた、熱処理による分子凝

集の構造秩序化は、基板と裏面電極で薄膜を挟んだ実デバイスでも同様に起こっており、太陽電池特性の改善の由来である。

5.6.5　逆バイアス解析によるキャリア収集の評価

有機薄膜太陽電池における光電変換は、複数の過程を経て行われる[78,104,105]。

それらの過程を別々に評価することは、デバイス物理を明確にし将来の特性向上のため必須である。ここではキャリア収集効率の評価法として逆バイアス解析を提案し、熱処理前後でのキャリア収集効率を評価した結果を示す。

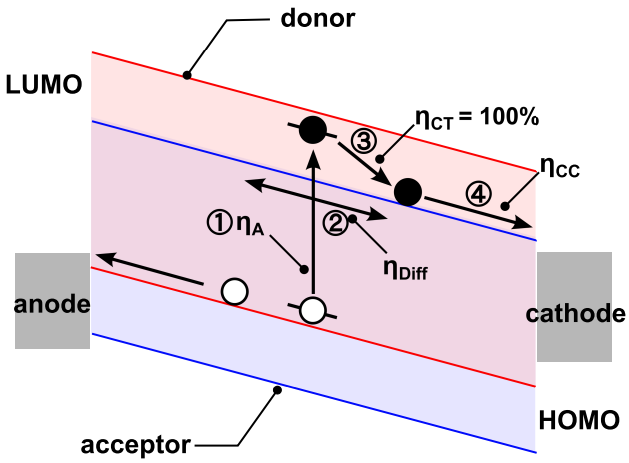


Fig.58　Schematic illustration of photo-carrier generation processes of organic thin film solar cells. (1) Light absorption in the donor material. (2) Photo-generated excitons diffuse in the bulk. (3) The excition reached D/A interface changes into charge transfer exciton state. (4) Charge transfer exciton state dissociates into electron and hole, and the free carriers are collected by internal electric field.

Fig.58 に有機薄膜太陽電池の光キャリア生成プロセスを図示した。逆バイアス解析の基本的な考えは以下である。測定される電流値を J とする。入射光エネルギーを x(mW/cm^2) とすると, 入射光のうちある割合で光吸収が起こるので, その効率を η_A とおくと、励起子生成量は

$$\text{励起子生成量} = \eta_A \times x$$

と表せる。次に、生成した励起子のうち何割かが拡散によって p-n が界面に到達し、電荷移動型励起状態の生成が起こる。拡散によって D/A 界面に到達する励起子の割合を η_{Diff}、電荷移動型励起状態生成の割合を η_{CT} とする。光生成した励起子は有機材料の小さい誘電率と局在化したエネルギーレベルのため、フレンケル型である。よって励起子からフリーキャリアへの解離には外部電界により行われる[106]。しかし、電界強度 1MV/cm 以上でも解離効率は 10% 以下であり[78]、励起子からフリーキャリアへの解離は無視できる。よって生成キャリア量は

$$\text{生成キャリア量} = \text{励起子生成量} \times \eta_{Diff} \times \eta_{CT} = \eta_A \times \eta_{Diff} \times \eta_{CT} \times x$$

である。

文献により表現が分かれるが、電荷移動型励起状態はキャリアがドナー/アクセプタ分子それぞれに存在するので、キャリアが解離したとみなす。D/A 界面に達した励起子から電荷移動型励起状態への遷移は、ドナー/アクセプタ分子のエネルギーレベル差によって引き起こされる。このプロセスは数百 fs 以下で起こるので[107,108]、η_{CT} はほぼ 100% である。

電荷移動型励起状態に遷移した後も、アクセプタ分子に局在した電子とドナー分子に局在したホールの間にクーロン力が働いており、フリーキャリアへの遷移過程は電界強度依存性を持つ。フリーキャリアとなった電子はアクセプタ分子を、ホールはドナー分子を伝導し、電極に達する。この過程はフリーキャリアから再び電荷移動型励起状態に戻る過程と、2 分子間での再結合失活過程を含む。再結合せず電極まで達したキャリアが電流値として測定される。フリーキャリアへの解離から電極へのキャリア収集の効率を η_{CC} とすると、測定される電流値は

$$J = \text{生成キャリア量} \times \eta_{CC} = \eta_A \times \eta_{Diff} \times \eta_{CC} \times x$$

である。すなわち入力エネルギーと光吸収/励起子拡散 (ほぼキャリア生成効率に等しい)/キャリア収集の 3 つの効率の積で表される。

外部量子効率 IPCE(incident photon to current efficiency, EQE と同じ) は、入射光エネルギーに対する生成キャリア数の割合なので

$$\text{外部量子効率}\eta_{ext} = \frac{\text{電流のキャリア数}}{\text{入射フォトン数}} = \frac{\eta_A \eta_{Diff} \eta_{CC} x}{x} = \eta_A \eta_{Diff} \eta_{CC}$$

となり, 結局 3 つの効率の積を求めている。

外部量子効率に光吸収スペクトルから補正をし、内部量子収率を見積ることができる。その意味は, 入射フォトン数ではなく材料の吸収フォトン数で収率を出すので、

$$\text{内部量子効率}\eta_{int} = \frac{\text{電流のキャリア数}}{\text{吸収フォトン数}} = \frac{\eta_A \eta_{Diff} \eta_{CC} x}{\eta_A x} = \eta_{Diff} \eta_{CC} \tag{7}$$

である。つまり内部量子収率は光吸収効率の補正はできるが、キャリア生成とキャリア収集を分離して評価できない。

そこで素子に逆バイアスを印加する。簡略化して描いた短絡状態のエネルギー図が Fig.59 である。光を照射により励起子が生成し、D/A 界面で励起子の解離 (電荷移動型励起状態への遷移) が生じる。キャリアを電極まで収集する効率が効率 η_{CC} であるから、1-η_{CC} の割合でキャリアは再結合失活するか、再び電荷移動型励起状態に戻る。逆バイアスを加えると、光生成したキャリアを収集する向きに電界がかかる。したがって、十分な逆バイアス下では電荷移

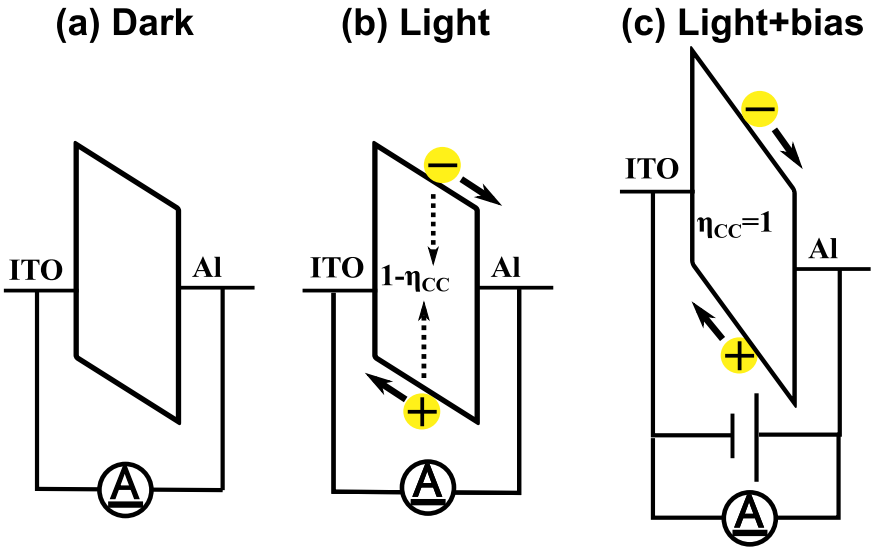


Fig.59　energy diagram under short circuit condition. (a) under dark. The fermi level of each electrode is matched owing to the short circuit. (b) Under light. Carriers are generated in D/A interfaces and transported along a internal electric field. Carrier collection efficiency is discribed as η_{CC}. Some of carriers recombine or become charge transfer exciton again in the ratio of 1-η_{CC}. (c) Under light and reverse bias. In this condition, there is a large internal electric field which enhances carrier collection. Hence, η_{CC} is close to 100%.

動型励起子は、全てフリーキャリアとして電極に達すると考えると、η_{CC}=1 とおける。その時、逆バイアス下の電流と短絡電流 (電界 0) の関係は

$$\frac{\text{無バイアス下の電流}}{\text{逆バイアス下の電流}} = \frac{\eta_A \cdot \eta_{Diff} \cdot \eta_{CC} \cdot x}{\eta_A \cdot \eta_{Diff} \cdot 1 \cdot x} = \eta_{CC} \tag{8}$$

となる。すなわちこの解析により収集効率単体を算出できる。

この解析方法では収集効率以外の効率が電界依存性を持たないと仮定する。光吸収に関しては電界の存在によらず不変と考えられる。励起子はミクロに見れば電荷の偏りがあるが、マクロに見ると電子-ホールペアであるから中性である。よって励起子の拡散は電場に依存しない[109]。また、前述のように励起子から直接のフリーキャリア生成は無視できる。以上より収集効率以外の効率が電場依存性を持たないという仮定は妥当であると判断した。

有機薄膜太陽電池で逆バイアス下の外部量子収率を解析した報告は数例ある[109,110]。本論の解析の特徴はこれまでの報告例に比べてシンプルな手法であることと、得られた結果をキャリア収集効率として議論していることである。

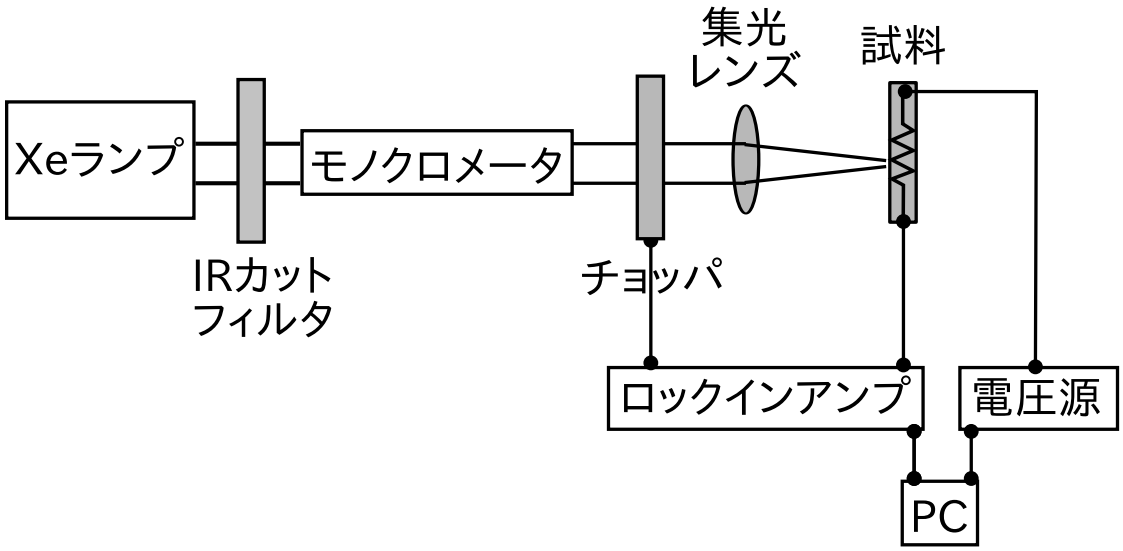


Fig.60 Experimental system for external quantum efficiency. Light source is 500W Xe lamp. The light passes through an IR-cut filter which removes longer wavelength than 800nm. Then the light is separated into single-wavelength by monochrometer. A mechanical chopper chops the light with a duty ratio 0.5 in a frequency of 20Hz. Finally, the light is concentrated by a condensing lens and illuminated into a sample. An output signal of the chopper is put into a lock-in amplifier as a reference signal which synchronizes chopper with lock-in amplifier.

FIg.60 に作製した外部量子効率測定装置を図示した。光源は 500W の Xe ランプである。本系では赤外域の光吸収が存在しないので、素子が加熱されることを防ぐため IR カットフィルタにより熱線をカットした。光はモノクロメータにより単波長に分けられ、レンズで集光ののち素子へ入射した。通常波長ごとの量子収率を測定するには、以上の測定系に電流計があれば十分であるが、ここでは逆バイアス下の光電流を評価する必要があり、通常の装置系では不十分である。なぜならバルクヘテロジャンクション型太陽電池は素子構造上半導体層に整流性がないため、ヘテロジャンクション構造と違い、逆バイアス下で光電流よりも大きな暗電流が生じるからである。そこで通常の装置系に 2 位相型ロックインアンプを組み込み、微小な光電流の計測を可能にした。モノクロメータを通った光はメカニカルチョッパにてデューティ比 0.5 で測定周波数に変調した。チョッパの外部出力を直接参照信号としてロックインアンプに接続し、同期した。試料に入射する光強度は測定の前に光パワーメータ (8250A, ADCMT) を用いて測定した。

FIg.61(a) が、外部量子効率を電流計とロックインアンプで測定した結果である。測定時にバイアスは印加していない。素子はこれまでに議論した DmPP-O12:$PC_{61}BM$=2:1 を発電層とした逆構成型である。ロックインアンプの測定周波数は 20Hz である。測定開始の一点が大きくずれているが、ロックインアンプで電流計とほぼ等しい特性が得られた。実験的には、変調周波数は測定結果に影響しなかった。各測定の前にはロックインアンプと電流計の比較を行

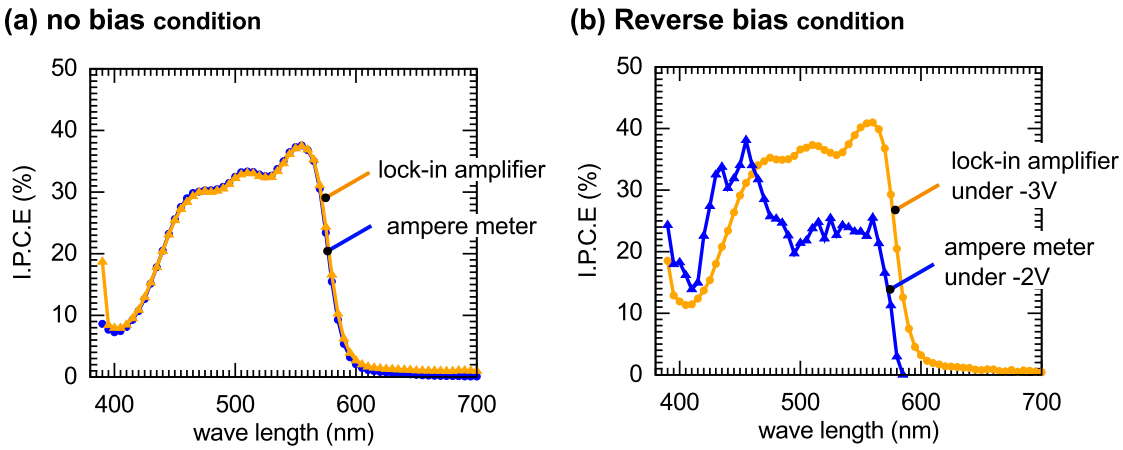


Fig.61　Results of photo-current measurement with a lock-in amplifier and an ampere meter. (a) Without applied bias. (b) Under reverse bias. Measured sample was inverted type with DmPP-O12:$PC_{61}BM$ conposite photovoltaic layer (same as preceding sample). No bias condition, calculated IPCE measured with a lock-in amplifier well agrees with that measured with an ampere meter. On the other hand, under reverse bias, we could not measure exact photo-current with the ampere meter owing to large dark current. In contrast, the lock-in amplifier gave us reliable results.

い、ずれがないことを確認した。

FIg.61(b) が同様の測定を逆バイアス印加下で行なった結果である。ロックインアンプを用いた測定では得られた値を光電流とした。電流計の場合は、始めに暗所で逆バイアス下の暗電流を測定し、光照射下に得られた電流値から暗電流を引いた値を光電流とした。電流計を用いて測定を行うと、-2V、電界強度にして約 1.0×10^5V/cm で算出される外部量子収率が吸収スペクトルから逸脱した。これは逆バイアス下に流れる暗電流により、微小な光電流が測定器の誤差範囲内に入ったためである。実際に光電流の大きさは波長によるが数〜数十 μA/cm^2 であるのに対し、暗電流はそれより 2 桁以上大きい。そのため電流計の測定値から暗電流を引く方法では光電流を正確に測定することは出来なかった。一方ロックインアンプを用いた場合、-3V の逆バイアス下でも 0 バイアス時と同様の外部量子効率が得られた。

Fig.62(a) がこれまで議論した逆構成型素子の熱処理前の逆バイアス下の外部量子収率である。ロックインアンプを利用して、電界無印加状態から-15V の逆バイアス印加状態まで測定を行なった。逆バイアスを加えると外部量子効率が上昇した。これは逆バイアスによって電流として外部に取り出せるキャリア数が増加したことを意味する。-15V(電界強度 7.5×10^5V/cm) では測定電流値にノイズが混じり始めている。これは逆バイアスによる高電界によって mA/cm^2 の暗電流が生じており、測定の S/N 比が相対的に小さくなったためである。

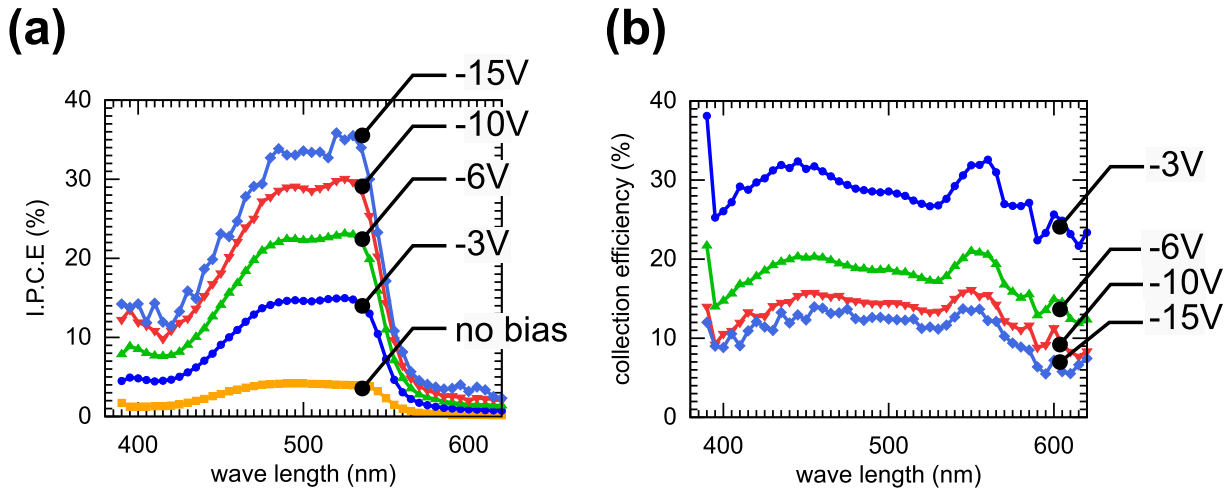


Fig.62　(a) IPCE spectra of preciding sample (inverted structure) before thermal annealing. Reverse biases were applied from 0 to -15V. The quantum efficiencies were improved by the applied bias owing to the enhancement of carrier collection. (b) Carrier collection efficiency calculated from the results of photo-current measurement under reverse bias.

しかし、そのような環境下でも光吸収に対応した IPCE スペクトルが得られたのは特筆すべき点である。

次に式 (9) にある

$$\frac{\text{無バイアス下の電流}}{\text{逆バイアス下の電流}} = \frac{\eta_A \cdot \eta_{Diff} \cdot \eta_{CC} \cdot x}{\eta_A \cdot \eta_{Diff} \cdot 1 \cdot x} = \eta_{CC} \tag{9}$$

の関係から、収集効率 η_{CC} を算出した結果が、Fig.62(b) である。無バイアス下で測定した光電流値を、逆バイアス下で測定した光電流値で除した割合である。したがって Fig.62(b) 中の逆バイアスの値は、式 (9) 分母の測定条件であり、分子は全て無バイアス下のデータ (Fig.62(a) オレンジのデータ) で共通である。Fig.62(b) より、逆バイアスが小さいほど、見積もられる収集効率は高くなった。これは式 (9) の分母で η_{CC}=1 を仮定しているが、逆バイアスが小さい時にはこの条件が満たされておらず $\eta_{CC} < 1$ となっており、計算結果が大きく見積もられるためである。逆バイアスを大きくすると、見積もられる収集効率は飽和する。ここでは-10V,-15V でほぼ同様の効率が得られており、-10V 程度で η_{CC} がほぼ 1 になったと考えられる。この時の収集効率はたかだか 10% 程度であり、光生成したキャリアを電極に輸送する過程で再結合による失活が起こりやすいことを示している。

混合薄膜中の XRD 評価より、熱処理前は液晶材料が基板に対して垂直方向に配向していることが明らかになっているが、その場合の良好なキャリア輸送方向は基板に対して水平であり、ここで測定している垂直方向ではない。したがって熱処理前の素子で収集効率が高くないことは、これまでの測定結果から考えて妥当である。

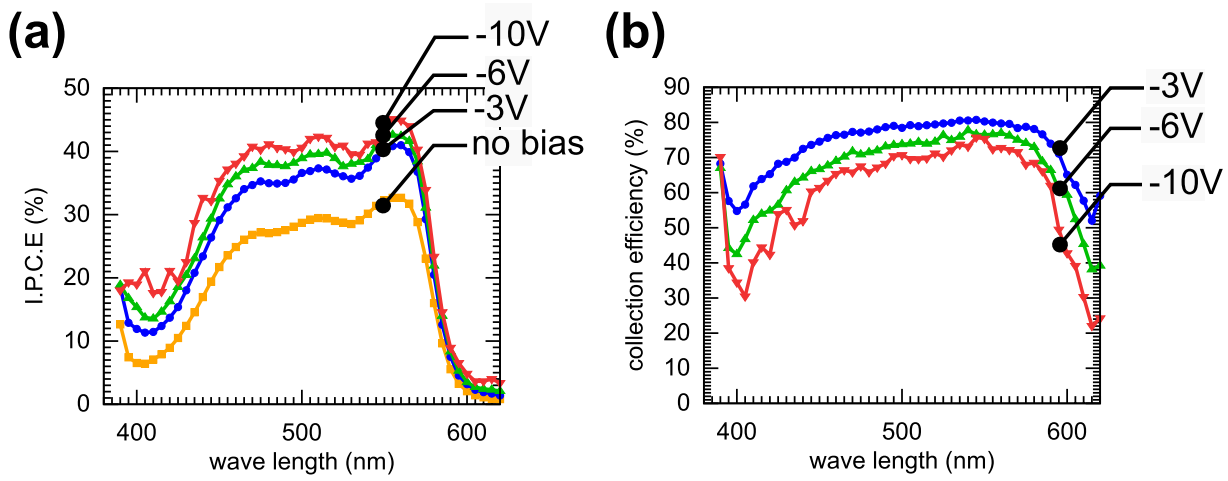


Fig.63　(a) IPCE spectra of preciding sample (inverted structure) after thermal annealing. Reverse biases were applied from 0 to -10V. The quantum efficiencies were improved by the applied bias, however the incresement of IPCE was smaller than that of before annealing. This result means carrier collection efficiency of after annealed sample is higher than non annealed one. (b) Carrier collection efficiency calculated from the results of photo-current under reverse bias. Indeed, collection efficiency is about 6 times higher than before annealing.

Fig.63 が同じ測定を熱処理後の素子で行なった結果である。Fig.63(a) より、逆バイアスによる外部量子効率の上昇は見られるものの、その改善幅は熱処理前に比べて小さい。これは式 (9) から、無バイアス時の輸送効率が高くなっていることに対応する。実際に収集効率を算出した結果が Fig.63(b) である。-10V の逆バイアスでほぼ飽和しており、収集効率を見積ることができた。その値は最大で 70% であり、熱処理前に比べて 6〜7 倍の改善である。

Fig.64 が熱処理後のキャリア収集効率を異なる光強度下で測定した結果である。光強度の調節は ND フィルタで行なった。

熱処理後のキャリア収集効率は光強度にほぼ依存しなかった。もし、キャリア収集が bimolecular recombination で支配されているなら、キャリア密度が少ない場合すなわち低光量条件で効率が上昇する。光強度非依存であることより、本系のキャリア収集の過程は bimolecular recombination の影響が小さいと言える。このことより推察すると、収集効率が 100% でなく損失がある原因として、材料中の不純物やバルクヘテロジャンクションに由来した構造欠陥による monomolecular recombination が主要因であると考えられる。

5.6.6　熱処理の効果のまとめ

熱処理前の混合薄膜ではドナー・アクセプタはほぼランダムに凝集している。ドナー分子の垂直配向が XRD で観察される程度にはドナー分子は凝集しているが、表面が均一であるこ

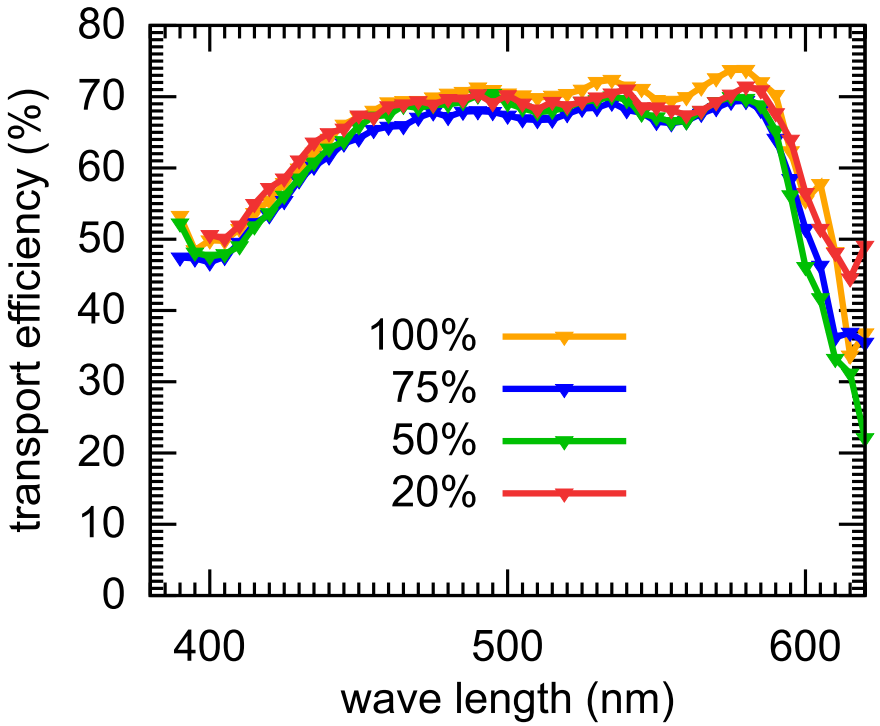


Fig.64　Photo intensity dependance of carrier collection efficiency after thermal annealing. Neutral density filter was used for reducing the light intensity. Carrier collection efficiency was independence of illumination light intensity, which means bimolecular recombination doesn't dominant in this system.

と、原子分布が均一であること、およびジヨードメタン浸漬で薄膜が維持されないことから、凝集に秩序性がないと言える。熱処理をすると、結晶状態にも関わらずダイナミックな分子配向/凝集の再配置が起こる。結果として配向は水平になり、凝集は秩序性を持つ。原子分布は熱処理後も均一であるから、垂直方向に均一な秩序構造が形成される。

ドナー/アクセプタ分子混合薄膜において、熱処理の効果は一般には層分離構造の促進、結晶化の促進で議論される。液晶材料の場合は液晶本来の分子配向の制御性や、凝集秩序の形成性が現れ、既存の材料と異なった振る舞いをすることがわかった。この効果は液晶物質の多結晶薄膜に期待したものであり、液晶物質の多結晶薄膜の有用性を示した結果であると言える。

5.7　理論最大効率と現状の比較

ここでは現状で得られた液晶材料を用いた太陽電池の特性を、理論的な効率と比較し、得られた値の意味合いを述べる。

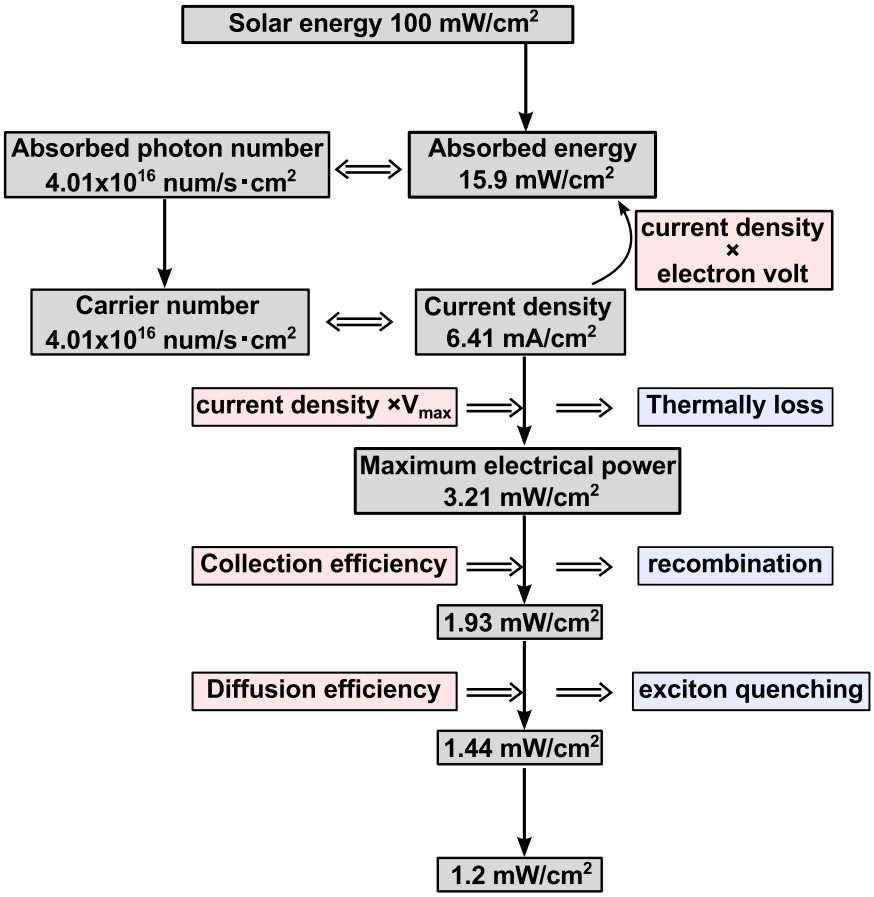


Fig.65　Calculation of efficiency beginning with solar energy.

有機薄膜太陽電池における光電変換は

1. 光吸収
2. 励起子の生成および拡散
3. D-A 界面に達した励起子の電荷移動型励起子への移行 (キャリア生成)
4. 電荷移動型励起子から自由キャリアへの解離
5. キャリア輸送

のプロセスを経て行われる。したがって Fig.65 のように、太陽光スペクトルのエネルギー強度から始めて、これらの過程を考慮していけば最大効率が求まる。

Fig.66 が DmPP-O12:$PC_{61}BM$=2:1 の混合薄膜の光吸収スペクトルの % 表示と、太陽光スペクトルである。太陽光スペクトルはその合計エネルギー量が 100mW/cm^2 になるように規格化

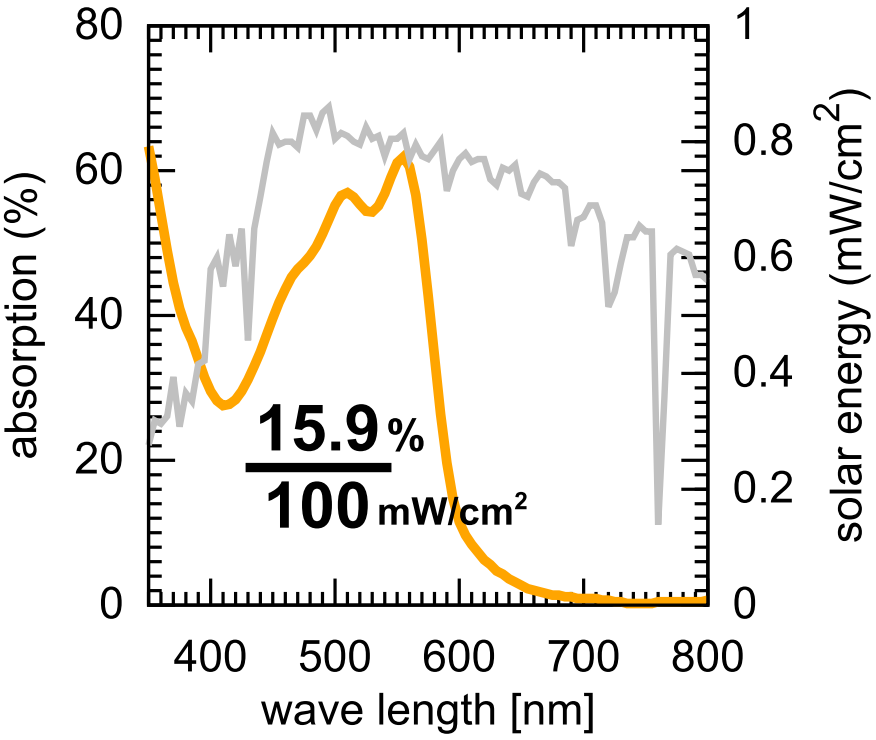


Fig.66　Absorption spectra of DmPP-O12:$PC_{61}BM$=2:1 composite thin film. Solar energy is also shown. The solar power is normalized to its total is 100mW/cm^2.

した。図中の 15.9% はこの薄膜が吸収する太陽光エネルギーの合計である。したがって全ての太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換できたとして、最大効率がこの段階で 15.9% まで減少することを意味する。

光吸収の小ささは本系だけでなく、有機薄膜太陽電池全般の課題である。原因は 2 つある。1 つは光吸収領域が可視光域に限られていることである。有機材料の HOMO-LUMO ギャップはほぼπ共役系の大きさで決まっている。したがってπ共役系を広げれば光吸収は長波長化するが、大きな共役系を持つ材料は溶解性が低下し、プロセス適合性がなくなる。また、有機太陽電池では V_{oc} が HOMO,LUMO のエネルギーレベルで決まるため、狭いギャップの材料では V_{oc} の減少を引き起こしてしまう。現状では、分子内でドナー性の部位とアクセプタ性の部位を結合し、電子雲の偏りを作ることで、比較的小さな共役系で長波長の光吸収を得る方策が主流である。しかしそれでも波長域はせいぜい 800nm である。

もう 1 つの理由は光吸収量が少ないことである。有機材料は無機材料に比べて吸光係数では勝る (同じ膜厚であればより多くの光を吸収できる) が、数百 nm の極薄膜を利用するため、結果として吸収量が少ない。膜厚を増やすと吸収量は増えるが、キャリア収集効率が下がるため単純な厚膜化では対処できない。

吸収した太陽光エネルギーをフォトン数に換算すると、その合計は 4.01×10^{16}number/s$\cdot$cm^2 である。仮にこのフォトン全てがキャリアに変換されたとする、つまり励起子の生成からキャリアの解離までが 100% の効率で進行するとすると、その時の電流値は 6.41mA/cm^2 となる。各波長の電流値とその波長の持つエネルギー (電子ボルト) をかけ合わせ電力を算出し足し合わせると、当然吸収した太陽光エネルギー 15.9% に戻る。しかし実際の素子で外部に取り出せるエネルギーは $I_{max}\times V_{max}$ である。仮に I_{max} を先ほど計算した 6.41mA/cm^2 とし、V_{oc} としてこれまでに得られた値 0.5V を用いて計算すると、最大取り出し電力は 3.21mW/cm^2 となる。つまりこの材料系の最大効率は 3.21% である。15.9% から 3.21% までの損失は先に述べたように光の持つエネルギーの電子ボルト換算値と素子が発生する電圧の差による。これを物理的に表現すると、光が有機材料に吸収される際に、HOMO-LUMO ギャップ以上のエネルギーを持つと、電子は LUMO レベルよりもエネルギーが高い準位に励起されるが、緩和過程で余分なエネルギーを分子内の結合格子に受渡し励起準位に遷移することに対応する。格子に渡された余剰エネルギーが熱となることが損失を生む。したがってこの損失を低減するためには HOMO-LUMO ギャップの異なる材料を複数用い、積層構造を持つタンデム型にし、より高い電圧を得ることが有効である。この方策は無機太陽電池と同様であるが、有機半導体の場合、ウェットプロセスを用いると積層構造の形成は容易ではないという問題がある。しかしプロセスや材料の最適化をし、ウェットプロセスで 2 層のタンデムを実現した例が報告され始めている。

本検討で得られた 1.2% という変換効率は、理論効率の 3.21% の約 37% であり、理論効率と現実の効率との間に 63% の損失が存在する。その損失は現実の系が、1. 収集効率 $\neq 1$ (最大電流と実際の電流が異なる)、 2. キャリア生成効率 $\neq 1$ であるためである。

さらにこの損失を加えて算出するため、各波長で得られる最大電流に収集効率をかけ、現実のキャリア収集を反映させる。そうすると効率は 1.93% になる。最大理論効率 3.21% から約 40% のロスが、キャリア収集過程で生じている。

次に太陽光スペクトルに外部量子効率をかける。これにより光吸収、キャリア生成、キャリア収集全てを含んだ最大エネルギーが算出できる。そのエネルギーから電流値を計算し、取り出せる最大の電力を見積ると、1.44% となる。この値は最大理論効率から 55% の損失を含んでいる。先ほどの収集効率のみを考慮した際には損失は約 40% であった。したがってキャリア生成に由来した損失は 55-40=15% と、収集に比べると小さいことがわかった。実験値 1.2% と 1.44% には若干の誤差があるが、これは吸収された光のうち、ZnO 等のバッファ層で吸収され発電に寄与しない分が存在しているためと考えられる。

実験的に得られた値は上述の理論効率から考えて妥当である。特性の絶対値そのものは不十分で、さらなる特性の向上が必要である。最もロスの大きい光吸収を改善することが特性向上の近道であり、種々の検討が行われている。光吸収が充分取れるようになった段階で、本論で議論した収集効率の評価が重要な意味を持つだろうと予測する。

5.8 まとめ

本章では液晶物質の多結晶薄膜を用いて、有機薄膜太陽電池を試作し評価した。現在の有機薄膜太陽電池の主流であるバルクヘテロジャンクション構造は、ドナー/アクセプタ 2 種類の材料を混合した薄膜が用いられる。バルクヘテロジャンクション構造の特性向上には、ドナー・アクセプタ材料の混合状態を秩序化し、ドナーアクセプタ界面から電極までキャリアが良好に収集される必要がある。混合薄膜中で分子の凝集構造を秩序化するために、液晶物質の分子配向、凝集の制御性が有用に働くことが期待できる。

実際に、スピンコートで成膜した液晶性ドナーとアクセプタの混合多結晶薄膜に熱処理を施すことにより、太陽電池の動作が確認され、さらに熱処理を施すことによって効率が 35 倍に向上することが見出された。熱処理の効果は有機薄膜太陽電池の研究では一般的であり、結晶性の向上もしくは凝集構造の変化として議論されるが、棒状液晶物質を用いた系は新しく、熱処理の効果を詳細に検討した。XRD 測定結果より、分子の配向はスピンコート直後は基板に対して垂直であるが、熱処理によって水平配向に変化していることがわかった。水平配向では π スタッキングの方向がキャリア輸送方向に一致し、キャリアの収集効率を上げることが予想される。また、凝集構造は熱処理によって秩序化し、100nm 程度の構造が形成された。これら配向の変化と凝集の秩序化が特性向上の原因である。この現象は非液晶物質では見られず、液晶物質の多結晶に特有であった。

その他に、逆バイアス下の光電流測定よりキャリアの収集効率を見積る方法を提案した。実際にキャリアの収集効率は熱処理の前後で約 7 倍に向上しており、当初期待したバルクヘテロジャンクションにおける、分子配向/凝集の秩序化によるキャリア収集の向上が実現している。

本論ではモデル材料としてピロロピロールの誘導体を液晶性ドナー材料としたが、光吸収の段階で 85% 程度のロスが生じている。さらなる変換効率の向上には、第 1 に光吸収量の多い新規材料の設計が必要である。また、熱処理によって改善したものの、いまだキャリア収集時のロスが効率の向上を妨げている。これに対しては材料のキャリア移動度を高めることと、高次の液晶材料を用いてより秩序性の高い凝集構造を実現することで改善できると考えている。

第 6 章
終章

6.1　本研究のまとめと今後の展望

有機半導体の電子デバイス応用の目標は”ウェットプロセスによって作製されるフレキシブルデバイス”である。この目標を達成するためには、有機半導体はウェットプロセス適合性と電子デバイス用材料に必要な高移動度を併せ持つ必要がある。プロセス適合性とキャリア移動度は有機材料の凝集状態と密接に関わり、本論では有機材料の多結晶状態がこの要請を満たす凝集状態であると判断した。課題は、有機多結晶の持つ 2 つの欠点である。1 つはグレイン間で配向秩序が揃わないことに起因したグレインバウンダリ (結晶粒界) である。グレインバウンダリは有機半導体中のキャリアのホッピング伝導を阻害し、トラップとして働くためその影響を低減することが必須である。もう 1 つは配向の制御が困難なことである。有機多結晶材料は結晶性を高める目的で分子構造が大きな異方性を持つことが多い。しかし、構造異方性の大きな分子では、π 共役系の重なった方向は高い移動度を示すが、逆にπ スタッキングしていない方向の移動度は数桁のオーダーで小さくなる。したがって、電子デバイスの電流方向に沿うようにπ スタッキング、つまりは分子配向の方向を制御しなくてはならない。

これらの課題に対して、本論では液晶物質の多結晶薄膜に着目して検討を進めた。液晶物質は多結晶の前駆状態として液晶相を示す。液晶相は多結晶相に比べて分子間の相互作用が弱く、分子配向を制御することが可能である。また、棒状液晶は自発的にキャリア伝導に優れた二次元的な層構造を形成し、そのため結晶化した後のグレインバウンダリの方向がキャリア伝導を阻害しない方向に制御できる。これらの特徴により、液晶物質を多結晶化させた”液晶物質の多結晶薄膜”は既存の有機多結晶の中でも、電子デバイス用半導体材料として優れた性質を持つことを期待した。本論では、この”液晶物質の多結晶薄膜”という概念の有用性を、薄膜トランジスタ、発光ダイオード、薄膜太陽電池において実証することを目論んだ。

3 章では典型的な液晶物質である Quaterthiophene の誘導体をモデル材料として、薄膜トランジスタの試作と評価を行なった。スピンコートによる薄膜成膜時に基板・溶液を液晶相温度に加熱し、溶媒が揮発→液晶相薄膜の形成→多結晶薄膜への転移とすることで、液晶相を経由した多結晶薄膜を得た。スピンコート時の温度が液晶相温度に達しない条件で成膜すると、基板上に微結晶が析出し薄膜が得られないのに対し、液晶相を経由させると基板全面を覆う薄膜が得られた。また、XRD 測定より分子配向は基板に対して垂直であり、薄膜トランジスタに有利な配向状態であった。

得られた薄膜をボトムゲート/トップコンタクト型の薄膜トランジスタに適用したところ、飽和領域のキャリア移動度 0.14cm^2/Vs を得た。この値はこの材料での報告で最大レベルに達している。ウェットプロセスにもかかわらず、真空蒸着で長時間かけて結晶成長させた薄膜と同程度の高い移動度が得られた理由は、液晶相を経由したことで多結晶薄膜中のグレインバウンダリが低減されていることである。グレインバウンダリの評価は Time-of-flight 法を用いて行なった。Time-of-flight 法の測定で、多結晶状態にもかかわらずキンク点が現れ移動度の見積りができた。これはグレインバウンダリがキャリア輸送に影響していないことを意味している。このように Time-of-Flight 法で TOF 移動度が見積もれることは有機多結晶で特異なことであり、FET 移動度と TOF 移動度の比較を行なった。両方の移動度は材料の側鎖アルキル鎖長に応じて同様の傾向を見せた。しかし TOF 移動度のほうがアルキル鎖長に対する依存性が明確であった。これは TOF 測定時のキャリア密度が FET 駆動時に比べて 4 桁以上小さく、トラップの影響をより受けやすいため、アルキル鎖の長さに依存した分子凝集の乱れの影響がより顕著に現れたことによると考えられる。

4 章では液晶相を経由した多結晶薄膜を OLED に適用し、多結晶 OLED の実現を試みた。素子構造として、作製の容易さと既存のディスプレイの技術を利用できるガラスセル構造を選択した。液晶相を経由した多結晶と経由しない多結晶の電流-電圧特性の比較から、液晶相を経由することでグレインバウンダリの影響が抑制され、より大きな定常電流が生じることが明らかとなった。XRD の測定から液晶相を示さない材料はガラスセル中で垂直配向していた。垂直配向では電極から電極へのキャリア伝導に優れないばかりでなく、キャリア伝導を妨げるようにグレインバウンダリが生じるために定常電流値が減少したと考えられる。液晶性のホスト材料を使用し、OLED 素子として 1.7μm の厚い多結晶であるにもかかわらず、65cd/m^2 の輝度を観測した。電子注入層を用いていないため電子注入が不足しており効率は低いが、初めて多結晶 OLED 駆動に成功した結果である。

5 章では液晶物質の多結晶薄膜を用いて、有機薄膜太陽電池を試作し評価した。スピンコートで成膜した液晶性ドナーとアクセプタ (フラーレン誘導体) の混合多結晶薄膜に熱処理を施すことにより、太陽電池の動作が確認され、さらに熱処理を施すことによって効率が 35 倍に向上することが見出された。熱処理の効果は有機薄膜太陽電池の研究では一般的であり、結晶性の向上もしくは凝集構造の変化として議論されるが、棒状液晶物質を用いた系は新しく、熱処理の効果を詳細に検討した。XRD 測定結果より、分子の配向はスピンコート直後は基板に対して垂直であるが、熱処理によって水平配向に変化していることがわかった。水平配向では π スタッキングの方向がキャリア輸送方向に一致し、キャリアの収集効率を上げることが予想される。また、凝集構造は熱処理によって秩序化し、100nm 程度の構造が形成された。これら

配向の変化と凝集の秩序化が特性向上の原因である。この現象は非液晶物質では見られず、液晶物質の多結晶に特有であった。逆バイアス下の光電流測定よりキャリアの収集効率を見積ったところ、キャリアの収集効率は熱処理の前後で約 7 倍に向上しており、当初期待したバルクヘテロジャンクションにおける、分子配向/凝集の秩序化によるキャリア収集の向上が実現した。

以上のように、薄膜トランジスタ、発光ダイオード、薄膜太陽電池のいずれの素子においても、液晶物質の多結晶薄膜は非液晶物質の多結晶薄膜に比べ優れた特性を示した。本論では液晶物質の多結晶薄膜のデバイス応用に関して、その土台をなす知見をまとめた。今後の展望として、本論で得た知見を足掛りとしてさらに素子の最適化を進め、特性の向上をはかるアプローチも可能である。一方、ここで議論した液晶物質の多結晶薄膜の特性に関しては、コア構造を変えても液晶物質である限り適用可能であるので、各デバイスの要求に応じた新規液晶物質の開拓も必要である。本論ではこういった材料開発には立ち入らなかったが、新規材料開発は将来の有機電子デバイスの発展に欠かせない。その際に液晶性を発現させる材料設計を合わせて行うことで、本論で議論した液晶物質の多結晶薄膜の利点を活かし、さらなる素子特性の向上が期待される。

参考文献

[1] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono. Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors. *Nature*, Vol. 432, pp. 488–92, 2004. DOI:10.1038/nature03090.

[2] V. Podzorov, E. Menard, a. Borissov, V. Kiryukhin, J. a. Rogers, and M. E. Gershenson. Intrinsic Charge Transport on the Surface of Organic Semiconductors. *Physical Review Letters*, Vol. 93, p. 086602, 2004. DOI:10.1103/PhysRevLett.93.086602.

[3] T. Endo, T. Nagase, T. Kobayashi, K. Takimiya, M. Ikeda, and H. Naito. Solution-Processed Dioctylbenzothienobenzothiophene-Based Top-Gate Organic Transistors with High Mobility, Low Threshold Voltage, and High Electrical Stability. *Applied Physics Express*, Vol. 3, p. 121601, 2010. DOI:10.1143/APEX.3.121601.

[4] J. Smith, W. Zhang, R. Sougrat, K. Zhao, R. Li, D. Cha, A. Amassian, M. Heeney, I. McCulloch, and T. D. Anthopoulos. Solution-processed small molecule-polymer blend organic thin-film transistors with hole mobility greater than 5 cm2/Vs. *Advanced materials*, Vol. 24, pp. 2441–6, 2012. DOI:10.1002/adma.201200088.

[5] J. Li, Y. Zhao, H. S. Tan, Y. Guo, C.-A. Di, G. Yu, Y. Liu, M. Lin, S. H. Lim, Y. Zhou, H. Su, and B. S. Ong. A stable solution-processed polymer semiconductor with record high-mobility for printed transistors. *Scientific reports*, Vol. 2, p. 754, 2012. DOI:10.1038/srep00754.

[6] J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, and S. Ogawa. Very high-mobility organic single-crystal transistors with in-crystal conduction channels. *Applied Physics Letters*, Vol. 90, p. 102120, 2007. DOI:10.1063/1.2711393.

[7] V. Podzorov, V. M. Pudalov, and M. E. Gershenson. Field-effect transistors on rubrene single crystals with parylene gate insulator. *Applied Physics Letters*, Vol. 82, p. 1739, 2003. DOI:10.1063/1.1560869.

[8] T. Hasegawa, K. Mattenberger, J. Takeya, and B. Batlogg. Ambipolar field-effect carrier injections in organic Mott insulators. *Physical Review B*, Vol. 69, p. 245115, 2004. DOI:10.1103/PhysRevB.69.245115.

[9] J. Takeya, C. Goldmann, S. Haas, K. P. Pernstich, B. Ketterer, and B. Batlogg. Field-induced charge transport at the surface of pentacene single crystals: A method to study charge dynamics of two-dimensional electron systems in organic crystals. *Journal of Applied Physics*, Vol. 94, p. 5800, 2003. DOI:10.1063/1.1618919.

[10] R. W. I. de Boer, T. M. Klapwijk, and a. F. Morpurgo. Field-effect transistors on tetracene single crystals. *Applied Physics Letters*, Vol. 83, p. 4345, 2003. DOI:10.1063/1.1629144.

[11] C. Liu, T. Minari, X. Lu, A. Kumatani, K. Takimiya, and K. Tsukagoshi. Solution-processable organic single crystals with bandlike transport in field-effect transistors. *Advanced materials*, Vol. 23, pp. 523–6, 2011. DOI:10.1002/adma.201002682.

[12] Y.-H. Kim, B. Yoo, J. E. Anthony, and S. K. Park. Controlled Deposition of a High-Performance Small-Molecule Organic Single-Crystal Transistor Array by Direct Ink-Jet Printing. *Advanced Materials*, pp. n/a–n/a, 2011. DOI:10.1002/adma.201103032.

[13] H. Li, B. C.-K. Tee, G. Giri, J. W. Chung, S. Y. Lee, and Z. Bao. High-Performance Transistors and Complementary Inverters Based on Solution-Grown Aligned Organic Single-Crystals. *Advanced materials*, pp. 1–4, 2012. DOI:10.1002/adma.201200151.

[14] H. Minemawari, T. Yamada, H. Matsui, J. Tsutsumi, S. Haas, R. Chiba, R. Kumai, and T. Hasegawa. Inkjet printing of single-crystal films. *Nature*, Vol. 475, pp. 364–7, 2011. DOI:10.1038/nature10313.

[15] Z. Bao, A. J. Lovinger, and A. Dodabalapur. Organic field-effect transistors with high mobility based on copper phthalocyanine. *Applied Physics Letters*, Vol. 69, p. 3066, 1996. DOI:10.1063/1.116841.

[16] S. Y. Yang, K. Shin, and C. E. Park. The Effect of Gate-Dielectric Surface Energy on Pentacene Morphology and Organic Field-Effect Transistor Characteristics. *Advanced Functional Materials*, Vol. 15, pp. 1806–1814, 2005. DOI:10.1002/adfm.200400486.

[17] M. Shtein, J. Mapel, J. B. Benziger, and S. R. Forrest. Effects of film morphology and gate dielectric surface preparation on the electrical characteristics of organic-vapor-phase-deposited pentacene thin-film transistors. *Applied Physics Letters*, Vol. 81, p. 268, 2002. DOI:10.1063/1.1491009.

[18] G. Horowitz and M. Hajlaoui. Grain size dependent mobility in polycrystalline organic field-effect transistors. *Synthetic Metals*, Vol. 122, pp. 185–189, 2001. DOI:10.1016/S0379-6779(00)01351-5.

[19] C. Tang and S. VanSlyke. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, Vol. 51, p. 913, 1987.

[20] D. Adam, F. Closs, T. Frey, D. Funhoff, D. Haarer, P. Schuhmacher, and K. Siemensmeyer. Transient photoconductivity in a discotic liquid crystal. *Physical Review Letters*, Vol. 70, pp. 457–460, 1993. DOI:10.1103/PhysRevLett.70.457.

[21] M. Funahashi and J.-i. Hanna. Fast ambipolar carrier transport in smectic phases of phenylnaphthalene liquid crystal. *Applied Physics Letters*, Vol. 71, p. 602, 1997. DOI:10.1063/1.119806.

[22] M. Funahashi and J.-i. Hanna. Fast Hole Transport in a New Calamitic Liquid Crystal of 2-(4′ -Heptyloxyphenyl)-6-Dodecylthiobenzothiazole. *Physical Review Letters*, Vol. 78, pp. 2184–2187, 1997.

[23] A. Ohno and J. Hanna. Simulated carrier transport in smectic mesophase and its comparison with experimental result. *Applied Physics Letters*, Vol. 82, p. 751, 2003. DOI:10.1063/1.1536730.

[24] A. J. J. M. van Breemen, P. T. Herwig, C. H. T. Chlon, J. Sweelssen, H. F. M. Schoo, S. Setayesh, W. M. Hardeman, C. a. Martin, D. M. de Leeuw, J. J. P. Valeton, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, A. R. Popa-Merticaru, and S. C. J. Meskers. Large area liquid crystal monodomain field-effect transistors. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 128, pp. 2336–45, 2006. DOI:10.1021/ja055337l.

[25] M. Funahashi, F. Zhang, and N. Tamaoki. High Ambipolar Mobility in a Highly Ordered Smectic Phase of a Dialkylphenylterthiophene Derivative That Can Be Applied to Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Materials*, Vol. 19, pp. 353–358, 2007. DOI:10.1002/adma.200602319.

[26] K. Kogo, T. Goda, M. Funahashi, and J.-i. Hanna. Polarized light emission from a calamitic liquid crystalline semiconductor doped with dyes. *Applied Physics Letters*, Vol. 73, p. 1595, 1998. DOI:10.1063/1.122215.

[27] H. Iino and J.-i. Hanna. Availability of Liquid Crystalline Molecules for Polycrystalline Organic Semiconductor Thin Films. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 45, pp. L867–L870, 2006. DOI:10.1143/JJAP.45.L867.

[28] K. Nakano, H. Iino, T. Usui, and J.-i. Hanna. Bulk mobility of polycrystalline thin films of quaterthiophene derivatives. *Applied Physics Letters*, Vol. 98, p. 103302, 2011. DOI:10.1063/1.3555435.

[29] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, Y. H. Tak, and H. Bassler. Charge injection into light-emitting diodes: Theory and experiment. *Journal of Applied Physics*, Vol. 84, p. 848, 1998. DOI:10.1063/1.368146.

[30] H. Ahn, A. Ohno, and J.-i. Hanna. Impurity effects on charge carrier transport in various mesophases of smectic liquid crystals. *Journal of Applied Physics*, Vol. 102, p. 093718, 2007. DOI:10.1063/1.2812574.

[31] H. Ahn, A. Ohno, and J.-i. Hanna. Detection of Trace Amount of Impurity in Smectic Liquid Crystals. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 44, pp. 3764–3768, 2005. DOI:10.1143/JJAP.44.3764.

[32] S. C. Jain, W. Geens, a. Mehra, V. Kumar, T. Aernouts, J. Poortmans, R. Mertens, and M. Willander. Injection- and space charge limited-currents in doped conducting organic

materials. *Journal of Applied Physics*, Vol. 89, p. 3804, 2001. DOI:10.1063/1.1352677.

[33] S. Naka, M. Tamekawa, T. Terashita, H. Okada, H. Anada, and H. Onnagawa. Electrical properties of organic electroluminescent devices with aluminium alloy cathode. *Synthetic Metals*, Vol. 91, pp. 129–130, 1997. DOI:10.1016/S0379-6779(98)80072-6.

[34] M. Matsumura, T. Akai, M. Saito, and T. Kimura. Height of the energy barrier existing between cathodes and hydroxyquinoline—aluminum complex of organic electroluminescence devices. *Journal of Applied Physics*, Vol. 79, p. 264, 1996. DOI:10.1063/1.360940.

[35] A. Dodabalapur, L. Torsi, and H. E. Katz. Organic transistors: two-dimensional transport and improved electrical characteristics. *Science (New York, N.Y.)*, Vol. 268, pp. 270–1, 1995. DOI:10.1126/science.268.5208.270.

[36] G. Horowitz, R. Hajlaoui, R. Bourguiga, and M. Hajlaoui. Theory of the organic field-effect transistor. *Synthetic Metals*, Vol. 101, pp. 401–404, 1999. DOI:10.1016/S0379-6779(98)00313-0.

[37] G. Horowitz, X.-Z. Peng, D. Fichou, and F. Garnier. Role of the semiconductor/insulator interface in the characteristics of π-conjugated-oligomer-based thin-film transistors. *Synthetic Metals*, Vol. 51, pp. 419–424, 1992. DOI:10.1016/0379-6779(92)90297-V.

[38] D. Kumaki, T. Umeda, and S. Tokito. Influence of H[sub 2]O and O[sub 2] on threshold voltage shift in organic thin-film transistors: Deprotonation of SiOH on SiO[sub 2] gate-insulator surface. *Applied Physics Letters*, Vol. 92, p. 093309, 2008. DOI:10.1063/1.2890853.

[39] S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Mitani, H. Shimotani, N. Yoshimoto, S. Ogawa, and Y. Iwasa. Control of carrier density by self-assembled monolayers in organic field-effect transistors. *Nature Materials*, Vol. 3, pp. 317–322, 2004. DOI:10.1038/nmat1105.

[40] K. Kudo, M. Yamashina, and T. Moriizumi. Field effect measurement of organic dye films. *Jpn. J. Appl. Phys*, Vol. 23, , 1984.

[41] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, and P. Srivastava. All-polymer field-effect transistor realized by printing techniques. *Science (New York, N.Y.)*, Vol. 265, pp. 1684–6, 1994. DOI:10.1126/science.265.5179.1684.

[42] D. Gundlach, Y. Lin, T. Jackson, S. Nelson, and D. Schlom. Pentacene organic thin-film transistors-molecular ordering and mobility. *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 18, pp. 87–89, 1997. DOI:10.1109/55.556089.

[43] M. J. Kang, I. Doi, H. Mori, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, and H. Kuwabara. Alkylated Dinaphtho[2,3-b:2′,3′-f]Thieno[3,2-b]Thiophenes (Cn-DNTTs): Organic Semiconductors for High-Performance Thin-Film Transistors. *Advanced Materials*, Vol. 8588,

pp. n/a–n/a, 2010. DOI:10.1002/adma.201001283.

[44] T. Yasuda, T. Goto, K. Fujita, and T. Tsutsui. Ambipolar pentacene field-effect transistors with calcium source-drain electrodes. *Applied Physics Letters*, Vol. 85, p. 2098, 2004. DOI:10.1063/1.1794375.

[45] T. Nishikawa, S.-I. Kobayashi, T. Nakanowatari, T. Mitani, T. Shimoda, Y. Kubozono, G. Yamamoto, H. Ishii, M. Niwano, and Y. Iwasa. Ambipolar operation of fullerene field-effect transistors by semiconductor/metal interface modification. *Journal of Applied Physics*, Vol. 97, p. 104509, 2005. DOI:10.1063/1.1903109.

[46] L.-l. Chua, J. Zaumseil, J.-f. Chang, E. C.-W. Ou, P. K.-H. Ho, H. Sirringhaus, and R. H. Friend. General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors. *Nature*, Vol. 434, pp. 194–9, 2005. DOI:10.1038/nature03376.

[47] T. Takahashi, T. Takenobu, J. Takeya, and Y. Iwasa. Ambipolar organic field-effect transistors based on rubrene single crystals. *Applied Physics Letters*, Vol. 88, p. 033505, 2006. DOI:10.1063/1.2166698.

[48] H. Iino and J.-i. Hanna. Availability of liquid crystallinity in solution processing for polycrystalline thin films. *Advanced materials*, Vol. 23, pp. 1748–51, 2011. DOI:10.1002/adma.201004474.

[49] H. Iino and J.-i. Hanna. Liquid crystalline thin films as a precursor for polycrystalline thin films aimed at field effect transistors. *Journal of Applied Physics*, Vol. 109, p. 074505, 2011. DOI:10.1063/1.3563586.

[50] T. J. Richards and H. Sirringhaus. Analysis of the contact resistance in staggered, top-gate organic field-effect transistors. *Journal of Applied Physics*, Vol. 102, p. 094510, 2007. DOI:10.1063/1.2804288.

[51] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. El Kassmi, G. Horowitz, L. Laigre, W. Porzio, M. Armanini, and F. Provasoli. Dihexylquaterthiophene, A Two-Dimensional Liquid Crystal-like Organic Semiconductor with High Transport Properties †. *Chemistry of Materials*, Vol. 10, pp. 3334–3339, 1998. DOI:10.1021/cm970704g.

[52] H. E. Katz, A. J. Lovinger, and J. G. Laquindanum. α,ω-Dihexylquaterthiophene: A Second Thin Film Single-Crystal Organic Semiconductor. *Chemistry of Materials*, Vol. 10, pp. 457–459, 1998. DOI:10.1021/cm970627p.

[53] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, and W. Weber. Relationship Between Molecular Structure and Electrical Performance of Oligothiophene Organic Thin Film Transistors. *Advanced Materials*, Vol. 15, pp. 917–922, 2003. DOI:10.1002/adma.200304654.

[54] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, S. Ponomarenko, S. Kirch-

meyer, and W. Weber. High-mobility organic thin-film transistors based on α,α-didecyloligothiophenes. *Journal of Applied Physics*, Vol. 93, pp. 2977–2981, 2003. DOI:10.1063/1.1543246.

[55] M. Ashizawa, T. Niimura, Y. Yu, K. Tsuboi, H. Matsumoto, R. Yamada, S. Kawauchi, A. Tanioka, and T. Mori. Improved stability of organic field-effect transistor performance in oligothiophenes including β-isomers. *Tetrahedron*, Vol. 68, pp. 2790–2798, 2012. DOI:10.1016/j.tet.2012.02.004.

[56] F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Deloffre, B. Servet, S. Ries, and P. Alnot. Molecular engineering of organic semiconductors: design of self-assembly properties in conjugated thiophene oligomers. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 115, pp. 8716–8721, 1993. DOI:10.1021/ja00072a026.

[57] H. Ebata, T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, and T. Yui. Highly soluble [1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene (BTBT) derivatives for high-performance, solution-processed organic field-effect transistors. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 129, pp. 15732–3, 2007. DOI:10.1021/ja074841i.

[58] M. J. Kang, I. Doi, H. Mori, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, and H. Kuwabara. Alkylated dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophenes (C(n)-DNTTs): organic semiconductors for high-performance thin-film transistors. *Advanced materials*, Vol. 23, pp. 1222–5, 2011. DOI:10.1002/adma.201001283.

[59] T. Mori, S. Miyake, and T. Mizutani. Carrier Transport and Carrier Trap of 8-Hydroxyquinoline Aluminium Thin Films. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 34, pp. 4120–4121, 1995. DOI:10.1143/JJAP.34.4120.

[60] M. Fujihira, L.-M. Do, A. Koike, and E.-M. Han. Growth of dark spots by interdiffusion across organic layers in organic electroluminescent devices. *Applied Physics Letters*, Vol. 68, p. 1787, 1996. DOI:10.1063/1.116667.

[61] H. Tokuhisa, M. Era, and T. Tsutsui. Polarized electroluminescence from smectic mesophase. *Applied Physics Letters*, Vol. 72, p. 2639, 1998. DOI:10.1063/1.121441.

[62] K. Nishimura, Y. Hamada, T. Tsujioka, S. Matsuta, K. Shibata, and T. Fuyuki. Solution Electrochemiluminescent Cell with a High Luminance Using an Ion Conductive Assistant Dopant. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 40, pp. L1323–L1326, 2001. DOI:10.1143/JJAP.40.L1323.

[63] D. Xu and C. Adachi. Organic light-emitting diode with liquid emitting layer. *Applied Physics Letters*, Vol. 95, p. 053304, 2009. DOI:10.1063/1.3200947.

[64] M. Honma, T. Horiuchi, and T. Nose. Light-emitting liquid-crystal cells with polarization switching function: Electrochemiluminescent method. *Journal of Applied Physics*, Vol.

106, p. 014507, 2009. DOI:10.1063/1.3159649.

[65] D. Hercules, R. Lansbury, and D. Roe. Chemiluminescence from the reduction of rubrene radical cations. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 88, pp. 4578–4583, 1966.

[66] M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnante. Electroluminescence in Organic Crystals. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 38, p. 2042, 1963. DOI:10.1063/1.1733929.

[67] C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, and S. Saito. Electroluminescence in Organic Films with Three-Layer Structure. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 27, pp. L269–L271, 1988. DOI:10.1143/JJAP.27.L269.

[68] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, Vol. 347, pp. 539–541, 1990. DOI:10.1038/347539a0.

[69] Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, and K. Yoshino. Visible-Light Electroluminescent Diodes Utilizing Poly(3-alkylthiophene). *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 30, pp. L1938–L1940, 1991. DOI:10.1143/JJAP.30.L1938.

[70] D. Braun and a. J. Heeger. Visible light emission from semiconducting polymer diodes. *Applied Physics Letters*, Vol. 58, p. 1982, 1991. DOI:10.1063/1.105039.

[71] M. Baldo, D. O'brien, Y. You, and A. Shoustikov. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature*, Vol. 395, p. 151, 1998. DOI:10.1038/25954.

[72] M. a. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, and S. R. Forrest. Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence. *Applied Physics Letters*, Vol. 75, p. 4, 1999. DOI:10.1063/1.124258.

[73] N. C. Greenham, R. H. Friend, and D. D. C. Bradley. Angular Dependence of the Emission from a Conjugated Polymer Light-Emitting Diode: Implications for efficiency calculations. *Advanced Materials*, Vol. 6, pp. 491–494, 1994. DOI:10.1002/adma.19940060612.

[74] H. Iino, A. Ohno, and J.-i. Hanna. Hole mobility and lifetime in a smectic liquid crystalline photoconductor of a 2-phenylnaphthalene derivative. *The Journal of chemical physics*, Vol. 123, p. 244701, 2005. DOI:10.1063/1.2141507.

[75] M. Funahashi and J.-i. Hanna. Impurity effect on charge carrier transport in smectic liquid crystals. *Chemical Physics Letters*, Vol. 397, pp. 319–323, 2004. DOI:10.1016/j.cplett.2004.08.125.

[76] B. K. Crone, P. S. Davids, I. H. Campbell, and D. L. Smith. Device model investigation of single layer organic light emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, Vol. 84, p. 833, 1998. DOI:10.1063/1.368144.

[77] Z. Popovic, A. Hor, and R. Loutfy. A study of carrier generation mechanism in benzim-

idazole perylene/tetraphenyldiamine thin film structures. *Chemical Physics*, Vol. 127, pp. 451–457, 1988. DOI:10.1016/0301-0104(88)87143-X.

[78] P. Peumans, A. Yakimov, and S. R. Forrest. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. *Journal of Applied Physics*, Vol. 93, p. 3693, 2003. DOI:10.1063/1.1534621.

[79] C. W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, Vol. 48, p. 183, 1986. DOI:10.1063/1.96937.

[80] M. Hiramoto, H. Fujiwara, and M. Yokoyama. p-i-n like behavior in three-layered organic solar cells having a co-deposited interlayer of pigments. *Journal of Applied Physics*, Vol. 72, p. 3781, 1992. DOI:10.1063/1.352274.

[81] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes. Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. *Nature*, Vol. 376, pp. 498–500, 1995. DOI:10.1038/376498a0.

[82] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science*, Vol. 270, pp. 1789–1791, 1995. DOI:10.1126/science.270.5243.1789.

[83] F. Yang, M. Shtein, and S. R. Forrest. Controlled growth of a molecular bulk heterojunction photovoltaic cell. *Nature Materials*, Vol. 4, pp. 37–41, 2004. DOI:10.1038/nmat1285.

[84] K. M. Coakley and M. D. McGehee. Conjugated Polymer Photovoltaic Cells. *Chemistry of Materials*, Vol. 16, pp. 4533–4542, 2004. DOI:10.1021/cm049654n.

[85] Y. Matsuo, Y. Sato, T. Niinomi, I. Soga, H. Tanaka, and E. Nakamura. Columnar structure in bulk heterojunction in solution-processable three-layered p-i-n organic photovoltaic devices using tetrabenzoporphyrin precursor and silylmethyl[60]fullerene. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 131, pp. 16048–50, 2009. DOI:10.1021/ja9048702.

[86] D. C. Olson, J. Piris, R. T. Collins, S. E. Shaheen, and D. S. Ginley. Hybrid photovoltaic devices of polymer and ZnO nanofiber composites. *Thin Solid Films*, Vol. 496, pp. 26–29, 2006. DOI:10.1016/j.tsf.2005.08.179.

[87] a. Fujii, H. Mizukami, Y. Hashimoto, T. Umeda, Y. Nishihara, M. Ozaki, and K. Yoshino. Highly efficient photovoltaic cells composed of interpenetrating conducting polymer/C60 heterojunction. *Synthetic Metals*, Vol. 152, pp. 121–124, 2005. DOI:10.1016/j.synthmet.2005.07.224.

[88] M. M. Mandoc, L. J. a. Koster, and P. W. M. Blom. Optimum charge carrier mobility in organic solar cells. *Applied Physics Letters*, Vol. 90, p. 133504, 2007. DOI:10.1063/1.2711534.

[89] K. Praefcke, M. Jachmann, D. Blunk, and M. Horn. Novel family of liquid crystals

based on a known biheterocyclic pigment material: mesomorphic derivatives of 2,5-dihydropyrrolo [3,4-c]pyrrole-1,4-dione. *Liquid Crystals*, Vol. 24, pp. 153–156, 1998. DOI:10.1080/026782998207686.

[90] C. J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. De Silvestri, S. Luzzati, J. C. Hummelen, and S. Sariciftci. Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time. *Chemical Physics Letters*, Vol. 340, pp. 232–236, 2001. DOI:10.1016/S0009-2614(01)00431-6.

[91] L. J. a. Koster, V. D. Mihailetchi, H. Xie, and P. W. M. Blom. Origin of the light intensity dependence of the short-circuit current of polymer/fullerene solar cells. *Applied Physics Letters*, Vol. 87, p. 203502, 2005. DOI:10.1063/1.2130396.

[92] P. Schilinsky, C. Waldauf, and C. J. Brabec. Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors. *Applied Physics Letters*, Vol. 81, p. 3885, 2002. DOI:10.1063/1.1521244.

[93] V. Mihailetchi, J. Wildeman, and P. Blom. Space-Charge Limited Photocurrent. *Physical Review Letters*, Vol. 94, p. 126602, 2005. DOI:10.1103/PhysRevLett.94.126602.

[94] I. Riedel, N. Martin, F. Giacalone, J. Segura, D. Chirvase, J. Parisi, and V. Dyakonov. Polymer solar cells with novel fullerene-based acceptor. *Thin Solid Films*, Vol. 451-452, pp. 43–47, 2004. DOI:10.1016/j.tsf.2003.10.088.

[95] V. Dyakonov. Electrical aspects of operation of polymer—fullerene solar cells. *Thin Solid Films*, Vol. 451-452, pp. 493–497, 2004. DOI:10.1016/j.tsf.2003.11.063.

[96] S. R. Cowan, A. Roy, and A. J. Heeger. Recombination in polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells. *Physical Review B*, Vol. 82, p. 245207, 2010. DOI:10.1103/PhysRevB.82.245207.

[97] M. Lenes, S. W. Shelton, A. B. Sieval, D. F. Kronholm, J. C. K. Hummelen, and P. W. M. Blom. Electron Trapping in Higher Adduct Fullerene-Based Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, Vol. 19, pp. 3002–3007, 2009. DOI:10.1002/adfm.200900459.

[98] M. Mandoc, W. Veurman, L. Koster, B. deBoer, and P. Blom. Origin of the Reduced Fill Factor and Photocurrent in MDMO-PPV:PCNEPV All-Polymer Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, Vol. 17, pp. 2167–2173, 2007. DOI:10.1002/adfm.200601110.

[99] A. K. K. Kyaw, D. H. Wang, V. Gupta, J. Zhang, S. Chand, G. C. Bazan, and A. J. Heeger. Efficient solution-processed small-molecule solar cells with inverted structure. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, Vol. 25, pp. 2397–402, 2013. DOI:10.1002/adma.201300295.

[100] X. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J. M. Kroon, M. a. J. Michels, and R. a. J. Janssen. Nanoscale morphology of high-performance polymer solar

cells. *Nano letters*, Vol. 5, pp. 579–83, 2005. DOI:10.1021/nl048120i.

[101] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nature Materials*, Vol. 4, pp. 864–868, 2005. DOI:10.1038/nmat1500.

[102] M. Reyes-Reyes, K. Kim, and D. L. Carroll. High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1- phenyl-(6,6)C[sub 61] blends. *Applied Physics Letters*, Vol. 87, p. 083506, 2005. DOI:10.1063/1.2006986.

[103] P. Peumans, S. Uchida, and S. R. Forrest. Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films. *Nature*, Vol. 425, pp. 158–62, 2003. DOI:10.1038/nature01949.

[104] P. Blom, V. Mihailetchi, L. Koster, and D. Markov. Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Advanced Materials*, Vol. 19, pp. 1551–1566, 2007. DOI:10.1002/adma.200601093.

[105] L. Koster, E. Smits, V. Mihailetchi, and P. Blom. Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Physical Review B*, Vol. 72, pp. 1–9, 2005. DOI:10.1103/PhysRevB.72.085205.

[106] R. Kersting, U. Lemmer, M. Deussen, H. Bakker, R. Mahrt, H. Kurz, V. Arkhipov, H. Bässler, and E. Göbel. Ultrafast Field-Induced Dissociation of Excitons in Conjugated Polymers. *Physical Review Letters*, Vol. 73, pp. 1440–1443, 1994. DOI:10.1103/PhysRevLett.73.1440.

[107] P. van Hal, R. Janssen, G. Lanzani, G. Cerullo, M. Zavelani-Rossi, and S. De Silvestri. Full temporal resolution of the two-step photoinduced energy—electron transfer in a fullerene—oligothiophene—fullerene triad using sub-10 fs pump—probe spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, Vol. 345, pp. 33–38, 2001. DOI:10.1016/S0009-2614(01)00874-0.

[108] G. Zerza, C. Brabec, and G. Cerullo. Ultrafast charge transfer in conjugated polymer-fullerene composites. *Synthetic metals*, Vol. 119, pp. 637–638, 2001.

[109] A. J. Morfa, A. M. Nardes, S. E. Shaheen, N. Kopidakis, and J. van de Lagemaat. Time-of-Flight Studies of Electron-Collection Kinetics in Polymer:Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, Vol. 21, pp. 2580–2586, 2011. DOI:10.1002/adfm.201100432.

[110] R. Pandey and R. J. Holmes. Characterizing the charge collection efficiency in bulk heterojunction organic photovoltaic cells. *Applied Physics Letters*, Vol. 100, p. 083303, 2012. DOI:10.1063/1.3686909.

本論文に関する論文および発表

学術論文

1. K. Nakano, T. Kobori, Y. Takayashiki, H. Iino, and J. Hanna: Organic Light-Emitting Diode with Highly Ordered Polycrystalline Thin FIlm: Japanese Journal of Applied Physics 52, 05DC14, 2013
2. K. Nakano, T. Usui, H. Iino, Y. Takayashiki, and J. Hanna: Self-Organization in Bulk Heterojunction Solar Cells with Small Molecules: Applied Physics. Express 5, 111701, 2012
3. K. Nakano, H. Iino, T. Usui, Y. Takayashiki and J. Hanna: Charge Injection Enhanced by Guest Material in Molecularly Doped Liquid Crystalline Thin Films: Japanese Journal of Applied Physics, 51, 011701, 2012
4. K. Nakano, H. Iino, T. Usui, and J. Hanna: Bulk mobility of polycrystalline thin films of quaterthiophene derivatives: Applied Physics Letters, 98, 103302, 2011

出版物

1. 中野恭兵、半那純一: 棒状液晶材料を用いたバルクヘテロジャンクション有機太陽電池: シーエムシー出版 「有機薄膜太陽電池の研究最前線」p181-187, 2012

国際会議発表

口頭発表

1. K. Nakano, Y. Takayashiki, T. Usui, H. Iino, and J. Hanna: Ordered Bulk-heterojunction Solar Cells with Self-organizing Small Molecular Semiconductors: 2012 MRS Fall Meeting, H5.05, 2012
2. K. Nakano, Y. Takayashiki, T. Kobori, H. Iino, and J. Hanna: Polycrystalline Organic Light Emitting Diodes: The 2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics, S13-O7, 2012
3. K. Nakano, H. Iino, Y. Takayashiki, T. Usui, and J. Hanna: Bulk Hetero-junction Solar Cells with Smectic Liquid Crystalline Material: 24th International Liquid Crystal Conference, 2012
4. K. Nakano, H. Iino, T. Usui, and J. Hanna: Controlled Molecular Orientation in Organic Solar Cells with Small Molecule Liquid Crystalline Material: The fourth International Forum on Multidisciplinary Education and Research Center for Energy Science, A312, 2011

ポスター発表

1. K. Nakano, H. Iino, Y. Takayashiki, T. Usui and J, Hanna: Improved Efficiency and Molec-

ular Orientation in Thermally Annealed Bulk Hetero-junction Solar Cells with Smectic Liquid Crystalline Material: 1st International Symposium on Self-Organizing Molecular Semiconductors, 2012

2. Y. Kimura, K. Nakano, T. Kobori, M. Tsuneda, H. Iino, and J. Hanna: Improved Carrier Injection in Liquid Crystals with OH group at ω-position of Side Chain: 1st International Symposium on Self-Organizing Molecular Semiconductors, 2012
3. K. Nakano, H. Iino, Y. Takayashiki, T. Usui and J. Hanna: Organic Light-emitting Cells with Smectic Liquid Crystalline Material: 1st International Symposium on Self-Organizing Molecular Semiconductors, 2012
4. K. Nakano, H. Iino, T. Usui, and J. Hanna: Controlled Molecular Orientation in Organic Solar Cells: 2011 MRS Fall Meeting H3.56, 2011
5. K. Nakano, H. Iino and J. Hanna: TFT and bulk mobilities in liquid crystalline quaterthiophene derivatives: 5th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, A-P24, 2009

国内会議発表

1. 中野 恭兵、飯野 裕明、高屋敷 由紀子, 臼井 孝之、半那 純一: 液晶性有機半導体を用いた薄膜太陽電池における熱アニーリング: Imaging Conference JAPAN 2012 論文集, B-27 p239-242, 2012
2. 中野 恭兵、飯野 裕明、臼井 孝之、半那 純一: 液晶性有機半導体における電荷注入: Imaging Conference JAPAN 2011 論文集, p333-336、2011
3. 中野 恭兵、飯野 裕明、半那 純一: 液晶性有機半導体のバルク移動度と TFT 移動度: Imaging Conference JAPAN 2009 論文集, p201-204、2009
4. 中野 恭兵、飯野 裕明、 高屋敷 由紀子, 臼井 孝之, 半那 純一: 液晶性有機半導体を用いた薄膜太陽電池における熱アニーリング: 日本写真学会年次大会, CL-10, 2012
5. 中野 恭兵、飯野 裕明、臼井 孝之、半那 純一: 液晶性有機半導体を用いた薄膜太陽電池の作製と特性評価: 日本液晶学会討論会, 3c08, 2011
6. 中野 恭兵、飯野 裕明、臼井 孝之、半那 純一: 液晶性有機半導体を用いた薄膜太陽電池の作製と特性評価: 第 72 回　応用物理学会学術講演会, 1p-L-3, 2011
7. 中野 恭兵、飯野 裕明、半那 純一: 液晶性有機半導体を用いた OLED における電子注入: 第 57 回　応用物理学関係連合講演会, 19p-ZK-10, 2010

受賞

1. G-COE プログラム・フォトニクスコアエレクトロニクス 2011 年度後期教育プログラム 優秀学生賞 (2012 年 3 月 2 日)
2. 東京工業大学　総合理工学研究科　物理電子システム創造専攻 学生研究賞 (2011 年 2

月 4 日)

3. 東京工業大学　総合理工学研究科　物理電子システム創造専攻 学生研究賞　(2010 年 8 月 25 日)

謝辞

本論文は、筆者が東京工業大学大学院 総合理工学研究科 物理電子システム創造専攻 博士後期課程おいて、半那・飯野研究室において行った研究をまとめたものです。本研究を進めるにあたり、多くの方々にお世話になりました。ここに深く感謝の意を表します。

本研究は、東京工業大学 像情報工学研究所 半那純一教授のご指導のもと行いました。5 年半に渡る研究生活の中で、私にはいろいろ至らない点もあったと思いますが、先生は辛抱強くご指導くださいました。心より感謝いたします。

貴重なご教示を賜りました大阪大学大学院工学研究科 電気電子情報工学専攻 尾崎雅則教授、本学大学院理工学研究科 電子物理工学専攻 岩本光正教授、本学 像情報工学研究所 宗片比呂夫教授、本学大学院総合理工学研究科 物理電子システム創造専攻 梶川浩太郎教授に感謝申し上げます。先生方のご指摘により、本論の完成度を向上させることができました。

私が学んだ実験的な手法や装置の取り扱いなどは飯野裕明准教授にご教授いただきました。大野玲特任准教授には理論面で、数々の有益な助言をいただきました。お二人には学会発表や論文執筆に関する具体的なアドバイスをしていただき、大変お世話になりました。ありがとうございました。

本研究で用いた材料は高屋敷由紀子研究員、臼井孝之研究員、小堀武夫研究員が合成され、提供していただいたものです. 特に高屋敷研究員には化学の素人である私の化学実験を手伝うという非常に骨の折れる作業をしていただきました。ありがとうございました。

研究を支える事務手続きは徳岡留美さんにおまかせしました。感謝致します。また 5 年半の研究生活において、研究室の皆さんに助けられました。とても全員の名前を挙げることはできませんが、一緒に研究ができたこと、嬉しく思います。

研究活動費においては、日本学術振興会特別研究員として、および東京工業大学 グローバル COE「エネルギー学理の多元的学術融合」からの御支援を頂戴しました。

ここに重ねて厚く謝意を表し、謝辞といたします。

2013 年 9 月

中野恭兵