

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	スメクチックE液晶相における電荷輸送特性
Title(English)	
著者(和文)	新田武父
Author(English)	Takenori Nitta
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11407号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:飯野 裕明,梶川 浩太郎,大見 俊一郎,間中 孝彰,加藤 隆志,半那 純
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11407号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物理電子システム創造 専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of
学生氏名： Student's Name	新田 武父	指導教員（主）： Academic Supervisor (main)	飯野 裕明
		指導教員（副）： Academic Supervisor (sub)	

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

有機半導体は安価なウェットプロセスで平坦で均一な大面積の薄膜半導体の作製が可能であり電子写真の感光体や有機 EL 等に実用化され、また有機薄膜トランジスタや有機薄膜太陽電池の研究も盛んに行われている。電子写真の感光体や有機 EL 等で実用化されている有機半導体材料の形態はアモルファス材料であり、今後の有機薄膜トランジスタや有機薄膜太陽電池の実現のために結晶材料の研究も進んでいる。結晶は高い分子配向性と秩序性があるためアモルファス材料よりも高移動度が実現できるが、通常のウェットプロセスでの製膜時に様に結晶化させることは困難で、薄膜の均一化・平坦化が難しいという課題がある。そこで、ウェットプロセスでの安価で大面積に均一な半導体薄膜が作製可能であり、かつ高移動度を示す材料として、分子が自発的に並ぶ液晶性の有機半導体材料に注目する。液晶性の有機半導体の中でも棒状の液晶材料は分子配向制御が行い易い。棒状液晶材料には秩序性の低いネマチック液晶相から秩序性の高いスメクチック液晶相まで様々あるが、結晶構造に非常に近く高秩序の液晶相であるスメクチック E 相ではレイヤー構造を形成し、薄膜作製のプロセス性と結晶材料に次ぐ高移動度が期待されている。しかしながら、幅広い温度でスメクチック E 相を発現する液晶材料は少なく、さらに高移動度が期待されている縮環構造を電荷輸送部位に有するスメクチック E 相を示す材料における幅広い温度領域での電荷輸送特性評価はできていない。そこで、本研究ではスメクチック E 液晶相の電荷輸送特性を明らかにすることを目的とし研究を行った。

用いた液晶材料はフェニル-ベンゾチエノベンゾチオフェン (Ph-BTBT) 誘導体で、スメクチック E 相の温度域拡大を狙うため、アルキル側鎖部に原子の結合角やボンド長が異なり、さらに回転の自由度が高くなるように、側鎖の途中にある CH₂ 基から硫黄原子に置換した Ph-BTBT-4S-3 と酸素原子に置換した Ph-BTBT-4O-3 を用いた。この 2 つの液晶材料の液晶相の発現と液晶セル中における配向状態について評価を行った結果、アルキル鎖の誘導体である Ph-BTBT-10 と同様に、低秩序の液晶相であるスメクチック A 相と高秩序の液晶相であるスメクチック E 相を発現し、Ph-BTBT-4S-3 および Ph-BTBT-4O-3 は-130 ℃までの低温領域まで冷却しても結晶化せず、約 330 ℃にわたる幅広い温度領域でスメクチック E 相を示すことが明らかになった。また、偏光顕微鏡観察より基板に対して水平に配向し、過渡光電流測定法を用いて電荷輸送特性を評価するのに適した配向制御が可能であった。

幅広い温度領域で単一のスメクチック E 相を示すことで、電荷輸送特性解析に十分な広い温度領域での電荷輸送特性評価が行えた。その結果、室温付近を境にして室温以下の低温域と室温以上の高温域の 2 つの領域に電荷輸送特性が異なることが明らかになった。

室温以下の温度域における正孔移動度は、プール・フレンケル的な電界強度依存性が見られ、ガウシアンディスオーダーモデルにより支配された電荷輸送特性が示唆された。状態密度のガウス分布の幅である σ が見積もられ、Ph-BTBT-4S-3、Ph-BTBT-4O-3 とともに σ が 80~90 meV とアモルファス材料 (100 meV 以上) よりも小さいものの、これまで報告されてきた液晶性有機半導体材料 (約 60 meV) よりも大きな値を示した。これまでの液晶性有機半導体よりも状態密度の分布幅が少し広がる要因として誘導体が有する永久双極子の影響が考えられるが、永久双極子を形成する部位が側鎖部にあり電荷輸送部位である Ph-BTBT と永久双極子の距離が大いいために σ への影響が小さいことが Ph-BTBT-4S-3 と Ph-BTBT-4O-3 の特性を比較することで明らかになった。この結果から、 σ の由来は側鎖構造による効果ではなく、Ph-BTBT 骨格に由来するものであると推測した。

室温以上の温度域における正孔移動度は電界強度依存性がなく、アレニウス型の温度依存性を示した。この活性化エネルギーは Ph-BTBT-4S-3、Ph-BTBT-4O-3 とともに約 0.1 eV でありマーカスの電子移動モデルにおける再配置エネルギーに相当する活性化エネルギーであると確認できた。これは σ が小さくなることで、ガウシアンディスオーダーモデルではなくマーカスの電子移動モデルに対応した熱活性化型の温度依存性が支配的になるものと考えられる。

以上のように、縮環構造を有する液晶性 Ph-BTBT 誘導体の高秩序の液晶相であるスメクチック E 相における電荷輸送特性は、室温を境に 2 つの電荷輸送特性を示すことが実験的に実証され、室温以下の温度域ではエネルギーのディスオーダーを有する系であるガウシアンディスオーダーモデルに従うことが分かり、室温以上の温度域では、キャリアの移動度は熱活性化型の温度依存性が現れ、この活性化エネルギーはマーカスの電子移動のモデルにおける再配置エネルギーに相当することが明らかになった。これは、結晶に近い秩序の高い構造を持つことにより、スメクチック E 相の特徴として σ が小さくなり、再配置エネルギーに相当した活性化エネルギーを明らかにした初めての実験例であり、液晶という中間相の特徴を実証的に明らかにでき、液晶相における電荷輸送を理解することができたと結論付けた。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻：	物理電子システム創造	専攻
Department of		
学生氏名：	新田 武父	
Student's Name		

申請学位 (専攻分野)：	博士	(工学)
Academic Degree Requested	Doctor of	
指導教員 (主)：	飯野 裕明	
Academic Supervisor(main)		
指導教員 (副)：		
Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In order to clarify the carrier transport properties of liquid crystalline materials with fused ring system in smectic E phase, which is one of the highest ordered liquid crystal phase, I have evaluated the phase transition behaviors and carrier transport properties of two liquid crystalline materials in which carbon atoms in the side chain of Phenyl- Benzothienobenzothiophene (Ph-BTBT) derivatives were replaced with sulfur and oxygen atoms. The two liquid crystalline materials exhibit smectic E phase and the molecules in sandwich cells are planarly aligned, which is good alignment for the evaluation carrier transport properties by time of flight technique. In addition, it is found that the two liquid crystalline materials do not crystallize even when they are cooled to a low temperature range of -130°C , and show smectic E phase in a temperature range of about 330°C , which is suitable for clarifying the carrier transport properties. The carrier transport properties were evaluated in a wide temperature range of smectic E phase, and it is found that two different carrier transport properties show below and above room temperature. In the temperature range below room temperature, hole mobility shows Poole-Frenkel-like electric field dependence, and the carrier transport properties are dominated by the Gaussian disorder model. In the temperature range above room temperature, hole mobility does not depend on electric field and showed Arrhenius type temperature dependence in which the activation energy is corresponded to reorganization energy in Marcus-theory for electron transfer. These results clarify the carrier transport properties of smectic E phase of highly ordered liquid crystal phase close to the crystal structure in liquid crystalline organic semiconductors with fused ring system. This is an important result for understanding the carrier transport properties in liquid crystalline organic semiconductors.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).