

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	過渡光電流測定法を用いた有機半導体の電荷輸送特性に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	向後潤一
Author(English)	Junichi Kougo
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10112号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:石川 謙,森 健彦,松本 英俊,早水 裕平,飯野 裕明
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10112号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

2015 年度学位論文

過渡光電流測定法を用いた
有機半導体の電荷輸送特性に関する研究

東京工業大学

大学院 理工学研究科

有機・高分子物質専攻

向後 潤一

指導教員：石川 謙 准教授

2016 年 2 月 19 日

目次

第 1 章	序論	5
1.1	有機物における電気特性の研究の歴史	5
1.2	有機半導体	7
1.2.1	結晶性有機半導体	9
1.2.2	アモルファス性有機半導体	9
1.2.3	液晶性半導体	10
1.2.3.1	液晶	10
1.2.3.2	液晶相と電気特性	11
	ネマチック相	11
	スメクチック相	12
	カラムナー相	13
	キュービック相	14
1.2.4	精製	15
1.2.4.1	カラムクロマトグラフィー法	15
1.2.4.2	再結晶法	15
1.2.4.3	再沈法	16
1.2.4.4	帯域熔融法	16
1.2.4.5	昇華精製法	17
1.2.5	有機半導体の利点と欠点	18
1.3	電荷輸送機構	19
1.3.1	バンド輸送	19

1.3.2	ホッピング輸送	20
1.3.2.1	多重トラッピングモデル	20
1.3.2.2	Miller-Abrahams モデル	22
1.3.2.3	広範囲ホッピングモデル	23
1.3.2.4	Marcus モデル	24
1.3.2.5	Gaussian Disorder Model モデル	24
1.3.3	イオン輸送	26
1.4	電荷キャリア易動度	27
1.4.1	主なキャリア易動度測定法	30
1.4.1.1	過渡光電流法	30
1.4.1.2	FET 特性	33
1.4.1.3	空間電荷制限電流法	34
	暗注入法	35
	CELIV 法	35
1.4.1.4	インピーダンス分光法	36
1.4.1.5	時間分解マイクロ波伝導度測定法	37
1.4.1.6	光学的プローブ	38
	時間分解 EL 発光スペクトル	38
	時間分解 EFISHG 法	38
1.4.1.7	Hall 効果	39
1.5	本論文の目的	39
第 2 章	横方向過渡光電流測定法	41
2.1	序論	41
2.2	異方性への応用に向けた測定法の考察	42
2.3	横方向過渡光電流法	43
2.3.1	先行研究	43
2.3.2	新規測定法における方針	44
2.3.2.1	数値シミュレーション	47
	電荷キャリア易動度の分散	47

	電荷キャリアの再結合	51
2.4	結論	53
第 3 章	ペリレン単結晶の易動度異方性	55
3.1	序論	55
	3.1.1 ペリレンの研究背景	55
	3.1.2 ペリレンの特徴	57
3.2	実験	58
	3.2.1 試料	58
	3.2.1.1 精製	58
	帯域熔融法	58
	昇華精製法	59
	3.2.2 過渡光電流測定	61
	3.2.2.1 試料	61
	厚み方向 TOF 法	62
	横方向 TOF 法	63
	3.2.2.2 測定系	65
3.3	結果と考察	71
	3.3.1 厚み方向 TOF 法	71
	3.3.2 横方向 TOF 法	75
3.4	結論	77
第 4 章	新規双連続型キュービック液晶の電荷輸送特性	79
4.1	序論	79
4.2	実験	80
	4.2.1 試料	80
	4.2.2 測定系	83
4.3	結果と考察	86
	4.3.1 双連続型キュービック試料 1 <i>Im3m-Cub</i>	86
	4.3.2 双連続型キュービック試料 2 <i>Ia3d-Cub</i>	95

目次	4
4.4 結論	97
第 5 章 総括	100
参考文献	106

第1章

序論

1.1 有機物における電気特性の研究の歴史

有機化合物は20世紀初頭までは、絶縁体として認識されていた。しかし、今から100年以上前にあたる1906年にA. Pochettinoがアーク放電の光をアントラセンに照射することで光電流を観測し [1]、有機物における電気物性が知られはじめ、アントラセンを中心に光伝導が研究されていった [2]。また同時期に、現在においては各種電池の電極材料やモーターブラシなどに商業的に活用されている、グラファイトが、 $10^{-4}\Omega\text{cm}$ 程度の非常に低い電気抵抗をもつことが観測され [3-5]、また劈開面内方向と垂直方向とで 10^4 倍程度の大きな異方性があることが確認された [6, 7]。

これらのことより、アントラセンをはじめとした“グラファイトのかけら”ともいえる縮合多環芳香族化合物の電気特性が注目され、光伝導性 [8-10] や電気伝導性 [11, 12] の研究がされはじめた。1954年にH. Inokuchiがヴィオラントロンなどの縮合多環芳香族の光伝導性を報告した論文 [9] ではじめて“*Organic Semi-conductors*”という用語が使用され、研究は活発になった。

熱的に安定した分子であることは測定上でも、応用上でも有益である。そこで、昇華しづらく、比較的熱安定である平面状のポルフィリン環を有するフタロシアニンにも興味注がれた。ポルフィリン環は生化学の上でも重要でありその分野からも興味をもたれる分子であった。そして、A. Vartaniyan や D. D. Eley によって電気抵抗が真性半導体的な温度依存性を示すことが見出され [13]、電気特性の研究

の主要な材料の一つとなった [14, 15]。

分子中の π 電子数と伝導率の活性化エネルギーとの [12, 14]、また電気伝導率と分子間力との相関 [16] などの研究によって、これらの有機物の電気伝導は芳香環における炭素が平面上の結合となる sp_2 混成による結合を形成することで生じた余剰 π 電子の共役、また、それらの分子間における重なりに基づくものであることが示唆された。

これまで注目されていた有機物は電気を流すことが確認されはするものの、その抵抗率は 10^{19} - $10^7 \Omega\text{cm}$ 程度であった。そんな中、1954年に H. Akamatu、H. Inokuchi によりペリレン-臭素電荷移動錯体が室温で $8 \Omega\text{cm}$ の桁違いの低抵抗な有機錯体になることが報告され [17]、有機導体研究への大きなきっかけとなった。その後は、1973年には金属と同程度に高い導電率であり、且つ室温以下では温度が低いほど高伝導率となる金属的な温度依存性を示す初の有機金属である TTF-TCNQ 錯体が合成され [18-20]、有機金属錯体の模索が検討され始めた。有機物が優良な電気伝導を有する状態になるためには、これらのような電荷移動錯体となり電荷移動による無機半導体のドーピング効果に類した効果が必要であり、さらに金属伝導を有するためにはそれに加えて分子が分離積層して形成するような伝導パスが不可欠となる。

上記のような低分子だけでなく、高分子の分野においても導電材料の研究は盛んに行われた。こちらも同様にして sp^2 軌道による共役分子が対象として研究され、非常にシンプルな構造であるポリアセチレンが高分子半導体や導電体の先駆けとして発表された [21, 22]。導電性を持たせる際には、ハロゲンによるドーピングが重要で、電荷キャリアの源となっていた。

このような電気物性を有する有機半導体は無機のそれ同様にエレクトロニクスへの応用も期待されている。これらの研究は 1960 年代以降、研究が始まり、1980 年代から活発になっていった。有機電界効果トランジスタ (Organic Field Effect Transistor; OFET) などは、1964年に G. H. Heilmeier らにより銅フタロシアニン薄膜を用いたもので報告されている [23]。その後、1983年に F. Ebisawa らがポリアセチレンを [24]、1986年に A. Tsumura らがポリチオフェンを用いた [25] OFET を動作させたことにより大きな注目を浴び、OFET の研究が盛んに

なった。また、電界発光素子 (Organic Electroluminescence; OEL, Organic Light Emitting Diode; OLED) についても、電界発光現象は 1960 年代に M. Pope [26] や W. Helfrich ら [27] がアントラセン単結晶にて高電圧下の青色発光を観測しているが、1987 年に Eastman Kodak 社の C. W. Tang らが Alq₃ を発光層に用いて実際に動作するデバイスを実現したことを発表したことが注目され、研究が活発になっていく発端となった [28]。これらは新たな照明技術、ディスプレイへの応用などから注目され研究開発がなされ、近年では商業的に使われるほどに発展してきている。

1.2 有機半導体

有機半導体の分類には、着目する性質によっていろいろな分類の仕方がある。使用する材料分子の観点からは低分子半導体、高分子半導体の 2 つに大別できる。概して低分子材料は平面共役を持つ芳香環を、高分子は共役系炭素鎖を有して、低分子材料は結晶化しやすく、比較的精製が容易である。その一方で均一に大面積を作製することは難しい。逆に、高分子半導体は均一に作成しやすいドロップキャスト、スピコート、ブレードコート、ロール to ロール、インクジェットプリンティングなどウェットプロセスの作製法に適した材料である。ただし、低分子材料に比べて精製による高純度化が困難になることが多い。また、易動度も低分子結晶のほうが高い傾向がある。

輸送する電荷の極性から p 型半導体、n 型半導体と分けることもできる。有機半導体の場合、無機の場合と異なりドーピングによる pn の制御は一般的には行わず、材料によって p 型、n 型が決まることが多い。これは高純度化が難しく、ドーピング以前の真性有機半導体を効率的に得ることが難しい事が要因であるとされる。ただし、高い高純度化技術を有する M. Hiramoto らはドーピングによる pn の調整を報告している [29, 30]。

正孔を流しやすい p 型半導体には、フタロシアン、ポリチオフェンなどがある。また、電子を流しやすい n 型半導体は C₆₀、フッ素化誘導体、ペリレンジイミド誘導体などがあげられる。多くの半導体が p 型であり、n 型材料は比較的わずかなである。これは、酸素は電子のトラップになりうるため、空気中の酸素が不純物とな

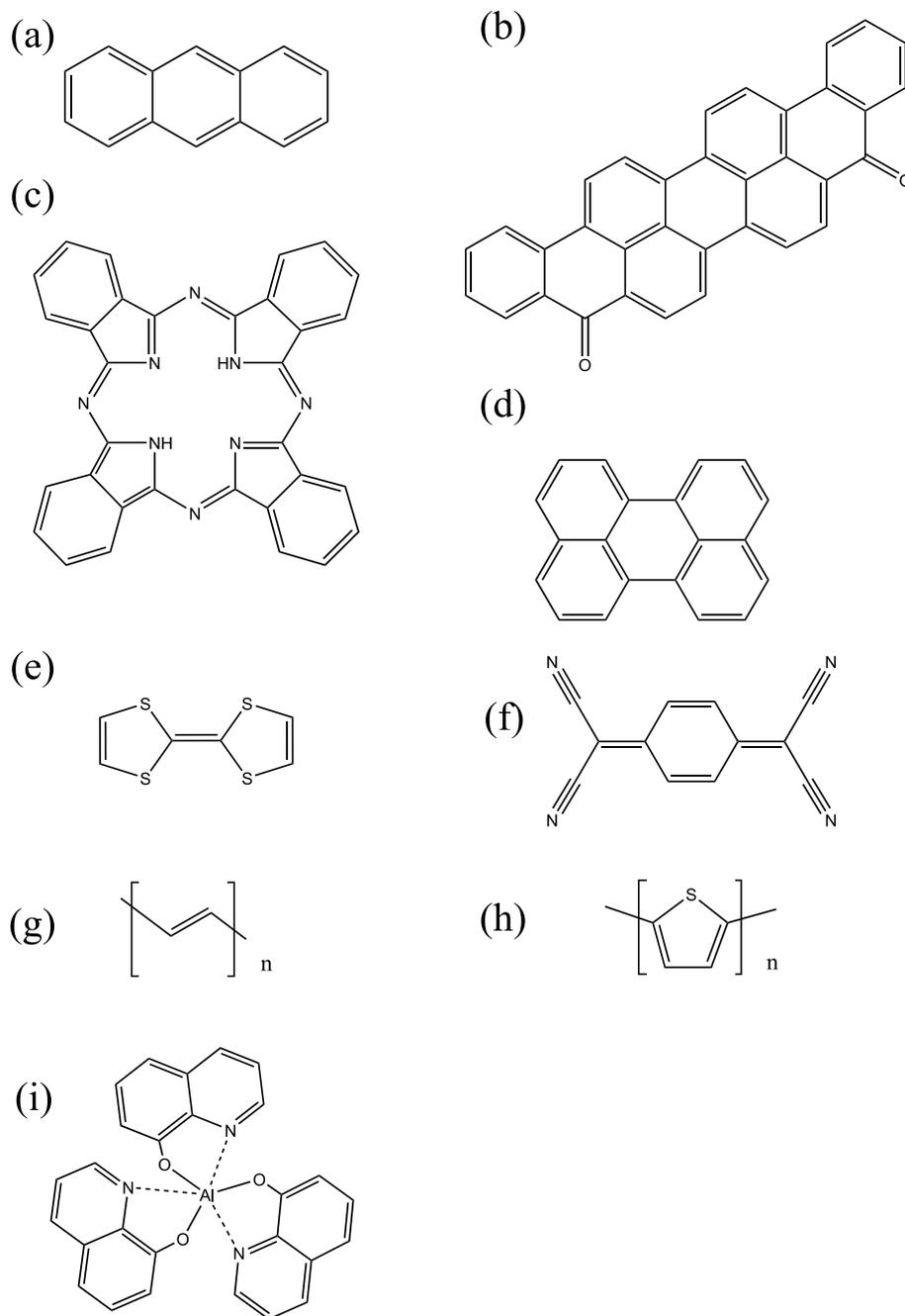


Fig.1.1 化学構造式 (a) アントラセン, (b) ヴィオラントロン (c)、フタロシアニン、(d) ペリレン、(e)TTC、(f)TCNQ、(g) ポリアセチレン、(h) ポリチオフエン、(i)Alq₃

り混入することで電子が伝導キャリアとなる n 型半導体が失活してしまうことが原因と考えられている。フッ素系誘導体に n 型半導体が多いのは、フッ素基の置換によりエネルギーレベルが下がり酸素との反応性が下がることやフッ素の大きさにより酸素の浸透を緩和しているからであると言われている。

また、デバイスにおける pn の違いはそれぞれの電荷注入障壁の大きさにも大きく影響されている。そのため、電極の仕事関数と半導体のエネルギーバンドとの組み合わせで p 型と n 型とは変化し、どちらの電荷も流すことが可能な両極性半導体として動作することもある。しかし、この伝導電荷の極性に関する詳細な点はまだ解明されていない。

半導体の構造面から考えると大きく分けて結晶性半導体、アモルファス性半導体、液晶性半導体の 3 つに分類できる。構造面から分類した半導体の特徴を以下に簡単にまとめる。

1.2.1 結晶性有機半導体

結晶性の有機半導体は黎明期から研究が盛んに行われていた。有機半導体の本質的な物性を研究する為には、周期構造を持つ非常に高純度の単結晶を使用して検討することが重要な事である。

結晶性半導体はその周期構造により、良い電気特性およびその高い異方性を有する事が多い。また、結晶はアモルファスより理論的な取扱いが行いやすいその反面、大きな結晶を成長させることは非常に困難であり、取り扱いも難しい。従って、簡便な作製や大面積化などの有機半導体特有の利点が活かしづらいこととなる。デバイス応用へは、これらの点の解決策があれば、非常に有益な半導体材料となりうるため、現在はその点の研究開発が検討されている [31–33]。

1.2.2 アモルファス性有機半導体

アモルファス性有機半導体は、分子の配置及び配向がが無秩序な構造となる半導体のことである。低分子、高分子共に研究されており、基礎研究には、作製法がドライプロセスの真空蒸着法からウェットプロセスの塗付法まで広く使用され

ている。また、広く均一に作製することが容易であり大面積化が可能である。このような有機半導体の利点を活用できることが期待され、応用に向けた検討にアモルファス性半導体がしばしば用いられている。

しかし一方で、配向、配置が無秩序に形成されることで電気伝導において重要である π 共役面が乱雑に配置されることとなる。従って、電気特性はアモルファス状態では結晶性のものには大きく劣ることとなる。また、それに伴い伝導機構についても複雑なものとなっている。

応用を据えた半導体デバイス作成法には、簡便に作成が可能となるウェットプロセスが多く検討されているが、この作成の際に溶媒がデバイス中に混入し、電気伝導を阻害する不純物になることも指摘されている [34]。ウェットプロセスは簡便ではあるが、不純物に対して丁寧に扱わないと電気特性を犠牲にする可能性がある。

1.2.3 液晶性半導体

1.2.3.1 液晶

結晶はその構成分子の重心位置及び配向が周期的で揃っている固体のことである。また、液体やアモルファスは分子が時間的に動いているか否かの違いはあれど、位置や配向に関して言えば、どちらも同様に位置、配向が無秩序である状態のことである。これらの状態の間にあたる状態の一つが液晶である。液晶は位置に関しては完全な3次元秩序を有しないが、配向は相ごとの規則に則りながらある秩序を有している状態である [35]。

また、分子形はベンゼン環などの芳香族環で形成されるコアと末端のアルキル鎖から出来ているような棒状のカラミチック液晶、芳香多環系の大きな π 共役の平面分子にアルキル側鎖がついたようなディスコチック液晶などがあり、分子形から発現する相構造が異なる。他にも、バナナ型液晶分子、両親媒性液晶分子などが研究されている。

1.2.3.2 液晶相と電気特性

液晶性半導体は、結晶性とアモルファス性の半導体に比べるとまだ歴史は浅い。液晶の電気伝導については1967年にG.Heilmeyerによって報告されているが[36]、この後の研究はあまり盛んには行われなかった。1994年頃にディスプレイ液晶のカラムナー相における電子伝導が確認されてから[37]、半導体としての応用に期待され活発に研究がされるようになった。

液晶性半導体の電気特性は、分子配向によって分類される液晶相に大きく依存している。その例を以下に示す。

ネマチック相

ネマチック相は、分子の位置の秩序は殆どなく、配向の秩序を長距離に渡り持っている液晶相である。分子間が $>\sim 6\text{\AA}$ と比較的広く位置の秩序が低いため、電気伝導はイオンによる伝導が支配的であると考えられていた[36,38,39]。しかし、高純度に精製することによりイオン伝導キャリアを減少させることに成功し、ネマチック液晶においても電子伝導による伝導が起こることが観測されている[40-42]。伝導の次元は3次元で異方性は非常に少ないとされる。

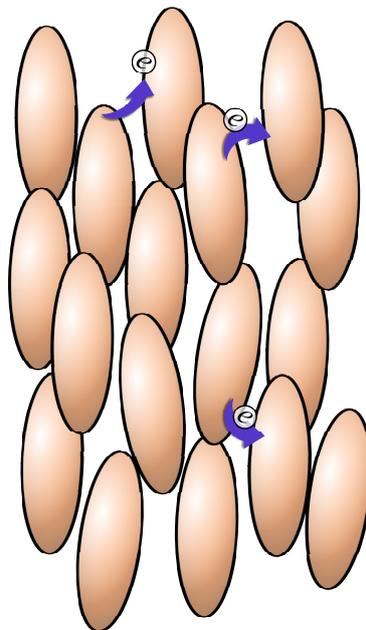


Fig.1.2 ネマチック相の模式図

スメクチック相

スメクチック相は、位置の秩序としては分子が層構造をとり、層法線方向にたいして一次元の密度分布を有することが特徴の一つである。スメクチック相には幾つもの種類があり、層内での位置秩序がないものと、なんらかの秩序を持つものとの両方が確認されている。配向秩序は、層法線方向と分子長軸と同じもしくはある角度を持った向きにそろっているような長距離秩序をもった状態である。

スメクチック相においても不純物由来のイオン伝導が認められていたが、今日では本質的な伝導は電子伝導性であるとされる [43–45]。

層構造法線方向に平行方向は分子間距離が遠く、共役の重なりが少ない。また逆に、層内方向は比較的高い π 共役面の重なり、スメクチック相の種類にもよるが、位置の秩序を有する。そのために電荷輸送は層内の2次元的な輸送が優位となり [43]、高い異方性を持つこととなる。易動度の大きさも層の秩序性により 10^{-4} から 10^{-1} cm^2/Vs 程度までと幅広い [46–49]。

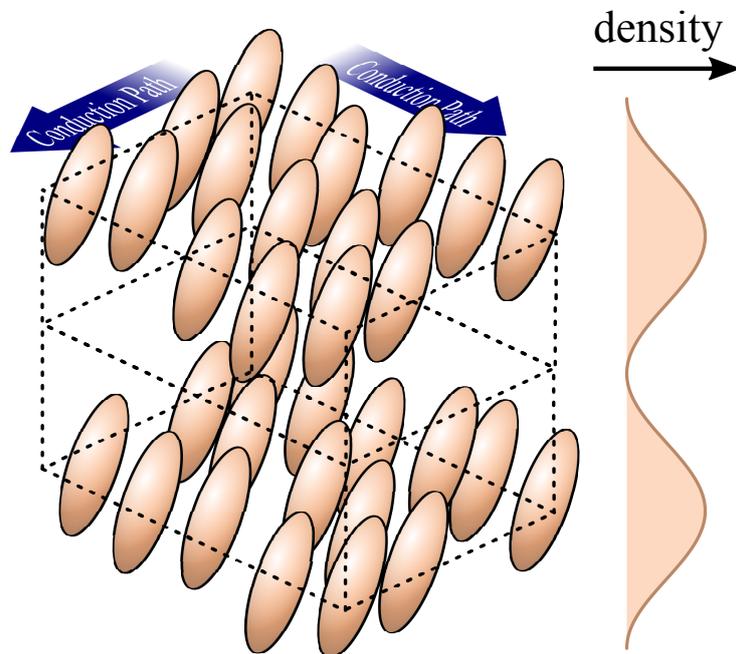


Fig.1.3 スメクチック相の模式図

コラムナー相

コラムナー相は、液晶分子が円筒状の構造をとり、その円筒が矩形や六角形にパッキングするような相である。円盤状分子である場合、分子自体がスタックしてコラムを形成する。コラム内での長距離的な位置の秩序はないが、その度合いによりオーダー相とディスオーダー相に分類されることがある。

一番初めに電子伝導性を見出された液晶相であり [37]、 π 共役の大きなディスク状分子が積層しているため、他の液晶相よりも軌道の重なりが非常に大きいことが期待でき、高易動度が期待される。

コア部の π 共役面を大きな縮合多環芳香化合物に変えたり、コラム内で秩序だった配置となるオーダー相を積極的に形成するような分子構造にすることで非常に大きな易動度を実現している [50,51]。易動度の幅はスメクチック相同様広く、 10^{-4} から $10^0 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度である [50-53]

コラムナー相はコラムのコア部分を電子伝導していく一次元伝導であり、上記の他の液晶相同様不純物に対してイオン伝導性を発現する [54]。イオン伝導は、コラムとコラムの間の側鎖同士が絡まりあった領域が伝導パスとなる。

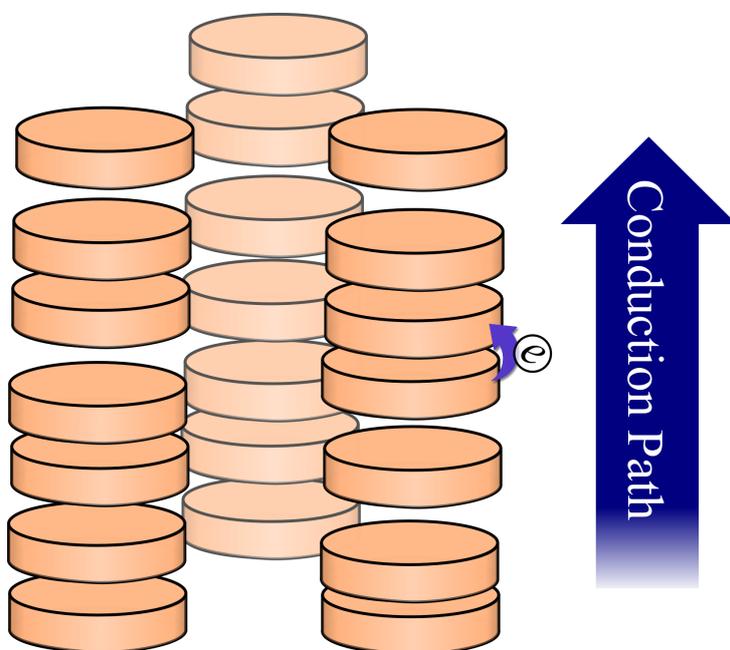


Fig.1.4 コラムナー相の模式図

キュービック相

キュービック相は3次元的な格子を組んで、周期構造を持つような液晶である。これは結晶と何が異なるかという点、キュービック相では結晶にはない高い運動性を持ち、液体的な流動性を兼ね備えている点である。マクロにみると光学的には等方的になり、偏光顕微鏡で見ても等方相と区別できない。

基本的にキュービック相を形成する分子は剛直な棒状コアの両端に長いアルキル鎖をもつ物が多い。また、分子長軸と垂直方向に大きな相互作用が生じて、自己組織化が促進され格子を組みやすくなる様な分子でもある [35]。

最初期に見つかったキュービック相は二成分系の濃度による相変化が現れるライオトロピック性であり、親水と疎水の2相に分離するような形であった。一方で、温度により相を変えるサーモトロピック液晶においてもキュービック相は発現し、ライオトロピック液晶において分離していた親水-疎水の分割を分子のコア部とアルキル鎖とで代替していることがわかってきており、相の発現にはアルキル鎖の長さが非常に重要になっている [55-57]。キュービック相には各格子点で球状ミセル様に組織化して構造を作るミセルキュービック、柱状のミセルになり連結し各格子点が連結したような双連続型キュービック相があるが、ここでは双連続キュービック相について記す。

双連続キュービック相 [58]

双連続キュービック相は球状にならずに柱状のミセル構造をとり、それがアリの巣のように張り巡る構造をとる相である。サーモトロピック液晶の場合、コアの部分がアリの巣穴に相当し、側鎖部分が周りの土に相当するような構造である。このとき、コア部分は周期構造をとっているが側鎖は液体と同様の分子運動性を持っている [59]。また、空間群が $Im3m$ のものと $Ia3d$ のものの2種類の構造がある。この相では柱状ミセルが3次元の連続構造をしているため伝導は3次元伝導となると考えられる。自由度が高く、欠陥や不純物によってパスが断裂されにくくなる。

また、イオン性の分子においても双連続キュービック相を発現する分子がある。イオン性の分子による双連続キュービック相はアリの巣状の内と外とでイオン性の部位とアルキル鎖による疎水性の部位とでマイクロ相分離になってお

り、イオン伝導のパスとして優位に働くと考えられ、電気特性が検討されている [60–63]。

非イオン性のキュービク相の電気伝導はコアが自己組織化して構造を作ること考えると、電気伝導に優位であると期待はできる。しかし、まだ研究され始めたばかりである [64]。

1.2.4 精製

有機半導体中の不純物は電荷輸送のトラップになったり、励起子の低寿命化に影響したり、イオン伝導のキャリアとして振る舞うことなどが報告されている [43, 65, 66]。そのため、本質的な電気伝導を評価するためには、材料を究極まで高純度にすることが求められる。不純物になり得るのは、合成過程での原料物質、副反応物質などの残留や、水や酸素の吸着、その際に反応した反応物などである。ここでは有機半導体において一般的に使用される精製法を幾つか示す。

1.2.4.1 カラムクロマトグラフィー法

目的生成物と原料、触媒などを分離するために、合成後に最初に広く行われる精製法である。カラム内をシリカゲルやイオン交換樹脂など吸着材で充填し、カラムの選択的な吸着により精製する手法である。溶媒に溶けづらい材料だと、分離効率が低くなってしまう。

1.2.4.2 再結晶法

加熱しながら目的試料を溶媒に溶かした後に、徐冷して過飽和の状態にすることで結晶を析出させて純度を上げる手法である。少量の不純物であれば目的物の飽和時に析出してくることはないため、純度の高い結晶を得ることが出来る。ただし、比較的多くの試料を要するため、希少な試料の場合、困難な手法である。

1.2.4.3 再沈法

高分子のような結晶を成長させることが困難であるような材料、またある種の溶媒への溶解度が非常に低いような材料に対して使用される事が多い精製法である。試料を良溶媒に溶解させて、その溶液を目的試料に対してのみ貧溶媒となる溶媒へ入れることによって、目的試料だけを析出させて不純物と分離することが可能となる。

上記のカラムクロマトグラフィ法、再結晶法、再沈法は試料を溶媒に溶かすことが必須条件である。溶液状態においては固体の状態よりも反応性が高くなるため、熱や光などに注意する必要があるだろう。さらにこれらの手法は精製手法であるにも拘らず、試料を溶媒から抽出する際に溶媒自体がその試料の中に包含されながら抽出してくる可能性がある。この溶媒由来の不純物を排除するためには、溶解段階を介さない手法と組み合わせて行うことが必要となる。

1.2.4.4 帯域熔融法

帯域熔融法 (ゾーンメルティング法) は W. G. Pfann によってシリコンやゲルマニウムをはじめとした無機半導体の精製に使用されて確立した手法であり [67]、溶媒を使用しない手法の一つである。

試料自体を融解して、固体に戻るときに固体中に入る不純物濃度 C_S とその平衡状態における液体に入る不純物濃度 C_L の差を利用して分離する手法である。この分配される濃度の比を分配係数 $k = C_S/C_L$ という。まず、ある帯域だけを熔融し液体状態にする。そして試料管、もしくはヒーターを動かすことで、その熔融帯域を少しずつ移動させる。すると、 C_L が大きいような組み合わせの不純物、つまり $k < 1$ の場合、融液と共に動いていき不純物を端に移動させることが出来る。逆に $k > 1$ の場合、固体になるときに取り込まれる。熔融帯域を移動させる過程を繰り返し行うことで逆の末端に凝集させることが可能となる。 $k < 1$ の場合は、不純物は熔融帯と共に大きく下流に移動するため、分離効率が良いが、 $k > 1$ の場合は1回位あたりの移動量が短いため回数

を多くしないと純度が上がりにくい。また、分配係数 k が 1 に近いような不

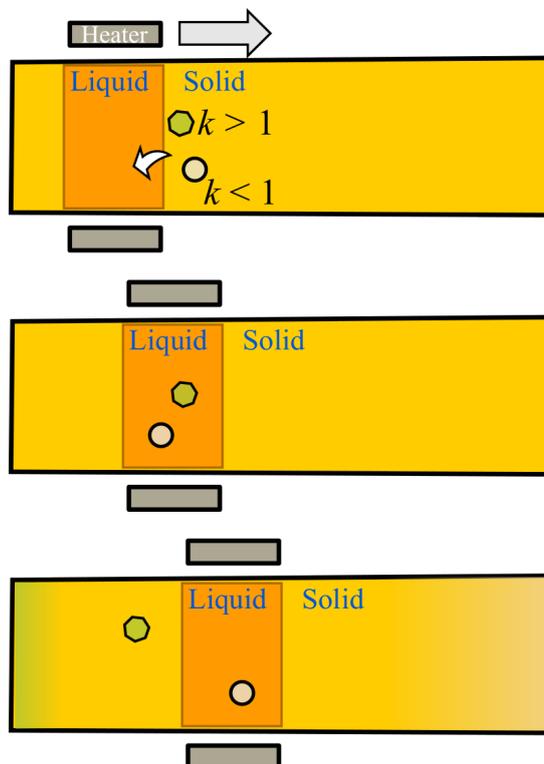


Fig.1.5 帯域熔融法概略図。精製過程における分配係数の異なる不純物の挙動

純物には精製効率が悪くなるため、その場合の不純物に対する高純度化には適さないものである。さらに注意すべき点としては、長時間熔融状態で精製を行うため、熔融温度による熱分解の恐れがある材料には使用できない精製法である。[34,68]

1.2.4.5 昇華精製法

昇華精製法は、目的物と不純物との昇華温度の違いによって分離する手法である。不活性ガス中もしくは真空中において適切な温度勾配をつくり、昇華を促す。すると、高分子量不純物はあまり昇華せず、低分子量不純物は目的物と共に昇華する。但し、目的物と異なる位置で凝縮がおこるために、目的物と不純物とを分離することができる。この過程を繰り返すことで高純度化する手法であり、蒸気圧の高い有機物ならでの精製法である。

この方法により、大気圧下不活性ガスを流しながら、昇華を促し、センチ

メートルオーダーの大きな結晶を成長させることが出来る。真空中や、減圧下での昇華よりも昇華速度が遅く、結晶成長を促しやすい [69, 70]。精製の速度は遅いが、結晶化により従来の昇華法より高純度の目的物を得ることが可能となっている。

ゾーンメルティング法同様、一部分だけを昇華させて移動させながら行う帯域昇華法も提唱されたが、ゾーンメルティング法に比べると報告がとても少ない [71, 72]。

1.2.5 有機半導体の利点と欠点

有機半導体は、無機半導体に比べて塗付法やインクジェット法などによるウェットプロセスによる作製法の簡便さが期待されている。さらに、無機のそれより非常に軽量である。これらによる低コスト化、大面積化が可能となることが有機半導体の最大の利点となる。また、分子構造の設計による材料物性が変化する為、求められる最適な物性への調整も可能である。これもまた、非常に面白く、且つ有利な特徴の一つである。

一方で、有機半導体は分子性結合で、基本的には弱いファンデルワールス結合によって形成されている。そのため、電気特性に重大な影響を及ぼすような不純物となりうる酸素や水などの浸入が無機半導体に比べて容易に起こる。従って、高純度化の精製技術が非常に困難なものになる。これは電気材料としては非常に脆弱な点となる。この欠点を補うために、効率的な封止技術や嵩高い分子構造の半導体材料開発、精製技術の検討が行われている。

電気特性の優劣の観点においても、無機には劣る。結晶性有機半導体であれば、アモルファス性シリコン半導体を上回るものも報告されてはいるが、本質的に異なり低い特性のものが多い。それだけでなく、グラファイトがそうであったように、分子の π 共役面が平面となることとそれらのパッキング構造が由来し、多くの有機半導体の物性には大きな異方性を有することが多い。そのため、この異方性の厳密な理解、分子配向などによるその制御は応用に向けて重要な課題となっている。

配向の揃った、構造欠陥の少ない、高純度の結晶を安定して作製することは非

常に困難であり、本来の電気物性について考察することが難しくなる。これが要因となり、未だ詳細が解明されていない機構が無機に比べて多いのであろうと考えられる。

1.3 電荷輸送機構

電気伝導が観測される時、それは電荷が何らかの形で有機物の中を動いていることにほかならない。ただし、その電荷の動き方には多様なモデルが提唱されている。そのいくつかを以下に紹介する。

1.3.1 バンド輸送

バンド輸送モデルは無機半導体の伝導において適用されている機構である。周期的に配列した原子、分子の軌道の集合をバンドと称し、軌道同士の相互作用によってエネルギー幅をもつ状態を形成したバンドの中を伝導していくモデルである。特に半導体において電気伝導に大きく関与するのは、最高占有軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital; HOMO)、最低非占有軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital; LUMO) 由来のバンドである。HOMO 由来である電子の詰まったバンドが価電子帯、その上の電子の状態を持ち得ないエネルギー領域である禁制帯 (バンドギャップ) を介して、LUMO 由来の電子の存在しないバンドの伝導帯がある。0 K において価電子帯はすべて電子で満たされており、伝導帯には電子が存在しない空の状態である。そこに、ある有限温度からの熱、または光照射などによるエネルギーによって価電子帯から伝導帯への電子励起が起こる、もしくは外部から電荷が直接バンドに注入されることで、電子は伝導帯を、電子が抜け見かけ正に帯電した孔、正孔が価電子帯を伝導できるようになる。この時のバンド中の電子は非局在化している波動の性質を考慮して、伝播は波束の伝播であると考えられる。

ここで有機物と無機物のバンド構造の大きな異なる点は有機物では分子間力が小さく π 軌道の重なりが小さい点から生じている。軌道間相互作用によって形成されるバンドはその相互作用の大きさによってエネルギー幅が決まる。そのバンド幅はトランスファー積分に比例するため、有機のそれは無機に比べ狭くなる

傾向がある。無機半導体が 2-3 eV 程度であるのに対し []、一般的な有機半導体においてはおよそ数百 meV 程度である [73-75]。但し、有機導電体となる電荷移動錯体を形成する TCNQ では 2.5eV が報告されている。

バンド輸送が適用され、検討されるものは周期的に配列した系である単結晶半導体が多い。しかし、近年では高分子半導体においてバンド輸送的な挙動を示すものも見つかри [76]、一概に高分子半導体がキャリアの非局在化に不利なものとは限らない。

1.3.2 ホッピング輸送

有機半導体は分子間相互作用が小さいために、バンド伝導モデルのように伝導キャリアが材料中で広く非局在化する事が困難であることが多い。アモルファスのような無秩序系の場合その影響が顕著に表れ、Anderson 局在という電荷が分子上に局在化する状態となる。その場合にはバンド伝導ではなく、熱振動のアシストなどにより、分子間を飛び移りながら移動して行くモデルが考えられている。これをホッピング輸送モデルという。無機半導体の僅かな不純物による禁制帯内準位から低温においてのみ起こる伝導現象に関するモデルから始まり [77, 78]、有機半導体の伝導現象の理解にまで展開しているモデルである。

励起もしくは注入された電荷はそこで有機分子上に局在し、ラジカルイオン、もしくはアニオン、カチオンの状態になる。その際に、周囲の分子の電子状態、振動状態、格子状態をクーロンポテンシャルにより変形させる。これをポーラロンといい、ホッピング伝導はこの歪み状態を附随して伝播することとなるため、電荷は大きな有効質量を持つ。

アモルファスなどの無秩序系では乱雑な系の中を伝導する電荷を考察しなければならず、ホッピング伝導モデルの中で幾つかのモデルが提唱されている。

1.3.2.1 多重トラッピングモデル

多重トラッピングモデルは、トラップサイトが試料中にある程度存在し、そのトラップの活性化エネルギーに準ずる時間だけそこに捕獲されてしまうモデルであり [79-81]、脱離と捕獲を繰り返しながら進行する伝導である。このト

ラップサイトは結晶粒界や不純物などにより生じるものである。

無秩序系にも検討されるが、バンド伝導に付随した影響としても検討することが可能なモデルである。ホッピングもしくはバンド輸送中にトラップとなる局在準位にトラップされてしまい、ある時間後トラップから脱出し、再び輸送が始まる。そのトラップのエネルギー的な深さと温度、外場との関係によってトラップ脱離時間が決まる。

トラップの脱離機構に、よく適用されるモデルが Poole-Frenkel モデルで、電場によるトラップ脱離の促進効果を考慮するモデルである [82]。電場によってトラップのポテンシャルが変形し、それにより脱離の為に活性化エネルギーが低下して脱離確率が変化するのである。電場によるトラップエネルギーの変化は以下のように示すことが出来る。

$$\begin{aligned}\Delta\phi_{PF} &= \left(\frac{e}{\pi\epsilon\epsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} F^{\frac{1}{2}} \\ &= \beta_{PF} F^{\frac{1}{2}}\end{aligned}\quad (1.1)$$

ここで、 $\Delta\phi$ は電場によるトラップにおける低下エネルギー、 F が電場、 ϵ は比誘電率、 ϵ_0 真空中の誘電率であり、電場の 1/2 乗に対する係数を β_{PF} とした。

このとき、

$$\ln \mu = SF^{\frac{1}{2}}\quad (1.2)$$

であることが考察されていた。 μ は電荷キャリア易動度、 S は β_{PF} の要素をもつ係数である。その後、Poole-Frenkel 効果によるトラップ脱離を考慮した移動度の関係を Gill が経験則から形式化した。

$$\begin{aligned}\langle\mu\rangle &= \mu_0 \exp\left\{-\frac{E_0 - \beta_{PF} F^{\frac{1}{2}}}{k_B T_{Gill}}\right\} \\ \frac{1}{T_{Gill}} &= \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\end{aligned}\quad (1.3)$$

ここで、 E_0 は電場のない場合のトラップエネルギー、 T は絶対温度、 T_0 は易動度—温度の関係において異なる電場で外挿したときに交わる温度、つまり熱

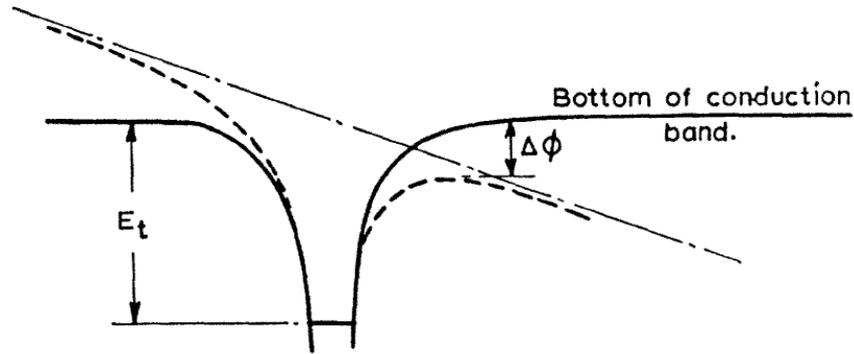


Fig.1.6 Poole-Frenkel 効果におけるエネルギーダイアグラムの電場に対する応答に関する概略 [82]

による脱離が増え、脱離の電場効果がなくなる温度である。 μ_0 は T_0 における易動度である。この Poole-Frenkel 型の Gill の経験式は高電場においては良い相間を示すが、低電場では、ずれてしまうことがある [83]。

1.3.2.2 Miller-Abrahams モデル

1960 年に Miller と Abraham によって提唱された無秩序系における伝導モデルであり [84]、ポテンシャルエネルギーの高い所へ移りゆくときに移動の活性化エネルギーを考えるモデルである。

キャリアが存在するサイト i からある隣接するサイト j へと移動することを考える。サイト間の移動機構はトンネル効果による移動モデルとしており、移動の確率にはサイト間の距離 r_{ij} とキャリアの波動関数の広がり具合が大きく影響を与えることになる。

また、このときのサイト i, j のポテンシャルエネルギーをそれぞれ E_i, E_j とすると以下のように表せる。

$$W_{ij} = \nu_0 \exp(-2\alpha r_{ij}) \exp\left\{-\frac{(E_j - E_i)}{k_B T}\right\} \quad (E_i < E_j) \quad (1.4)$$

$$W_{ij} = \nu_0 \exp(-2\alpha r_{ij}) \quad (E_i > E_j)$$

ここで、 W_{ij} がサイト i から j へ移動する確率、 ν_0 がホッピング周波数で α がキャリアの局在の程度、つまり波動関数の広がり inverse を意味するパラメータである。

隣接するサイト同士がおおのこのエネルギー差に応じて、対応した大きさの抵抗値を持つような構造として見ることができ、ランダムレジスタネットワークと呼ばれている。

E_j が E_i より高い場合にのみ、移動の障壁を考えていて、それを熱励起のエネルギーで乗り越える事を考慮している。逆にエネルギーの低いサイトへの遷移はトンネル効果のみに依存している。そのため、エネルギーの高い方向へのホッピング確率はとても低くなっている。このモデルが無秩序系の理論を考察する際に、最初に熱活性によるエネルギーの影響を考慮したモデルであった。

1.3.2.3 広範囲ホッピングモデル

このモデルは、Mott によって提唱されたホッピング伝導モデルで、1.3.2.2 で述べた Miller-Abrahams モデルとは異なり、ホッピングで移動するサイトは隣接した限定されたサイトだけでなく、距離が遠くても遷移が起こることを考慮に入れたモデルである。

$(E_j - E_i) = \Delta E_{ij}$ が非常に小さければ、ある程度距離が離れていても近接の大きな ΔE_{ij} のサイトより遷移確率は高くなると考えられている。また、その逆も起こりうることで、 ΔE_{ij} がとても小さくても距離が離れてしまえば遷移確率は低下し、 ΔE_{ij} が比較的大きくてもそちらに遷移する確率が高くなる。この距離と ΔE_{ij} の両方の影響による遷移確率を考慮し、一番確率の高いサイトへ移動していくと考える。

遷移確率の最大値は

$$W_{ij}^{max} \propto \exp \left[- \left(\frac{T'}{T} \right)^{1/(d+1)} \right] \quad (1.5)$$

という温度依存性をもつ。ここで、 T' は α を含む定数で、 T は絶対温度、 d はホッピング伝導の次元である。

1.3.2.4 Marcus モデル

Marcus モデルは上記の構造から検討してきたモデルとは異なっており、分子間の電荷移動の速度論的観点から始まっている [85,86]。

分子上に電荷が局在する状態は、言い換えれば分子がラジカル、アニオン、もしくはカチオンになっている状態である。ホッピング伝導はそれらが分子間電荷移動によって電荷が動いていると見ることも出来る。つまり、その電荷移動の反応速度がホッピング伝導の速度に直接影響していると考えられるモデルである。

移動した後にその電荷によるクーロンポテンシャルに応じて電子的及び構造的配向、配置の変化によるエネルギーの再安定化が起こる事が予想されるが、Marcus 理論においてはこの再安定化が反応速度を支配すると考えている。

$$k = \frac{2\pi^2}{t} \sqrt{\frac{1}{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_B T}\right) \quad (1.6)$$

k が電荷移動における反応速度定数、 λ は電子状態における再配向エネルギーで電荷移動の速度定数は λ に支配される。

1.3.2.5 Gaussian Disorder Model モデル

ガウシアンディスオーダーモデル (Gaussian Disorder Model; GDM) は 1993 年に H. Bässler によって発表されたモデルである [87]。無秩序系有機材料の状態密度をガウス関数であると仮定して、立方対称に設置した点とみなしたホッピングサイトを Miller-Abrahams モデルのホッピング確率式 (式 1.4) に則り、3次元の伝導モデルを考案した。ホッピングサイト同士のエネルギー的な相関はここでは考えない条件で検討する。また、式 1.4 のトンネル確率を決定する $2\alpha r_{ij}$ を統計的に変化させて検討するために、エネルギー的なディスオーダーパラメータ σ と空間的ディスオーダーパラメータ Σ とを導入した。

以上のことを Monte Carlo シミュレーションによって計算することにより

易動度の関係式を形式化した。

$$\mu = \mu_0 \exp \left\{ - \left(\frac{2\sigma}{3k_B T} \right)^2 \right\} \exp \left[C \left\{ \left(\frac{\sigma}{k_B T} \right)^2 - \Sigma^2 \right\} F^{\frac{1}{2}} \right] \quad (\Sigma > 1.5) \quad (1.7)$$

$$\mu = \mu_0 \exp \left\{ - \left(\frac{2\sigma}{3k_B T} \right)^2 \right\} \exp \left[C \left\{ \left(\frac{\sigma}{k_B T} \right)^2 - 1.5^2 \right\} F^{\frac{1}{2}} \right] \quad (\Sigma < 1.5)$$

ここで、 C は定数であり、サイト間の距離に依存する数値である。格子定数が 0.6nm であれば、 $C=2.9 \times 10^{-4} (\text{cm}/\text{V})^{\frac{1}{2}}$ である。式 1.3 の Gill の経験式や式 1.6 の Marcus 理論に基づく考え方による易動度の関係と大きく異なる点が温度依存性である。式 1.3 において $1/T$ の Arrhenius 則による温度依存であるのに対し、式 1.7 では $1/T^2$ の関係となっている。

実験値と照らし合わせてみると、GDM の温度依存性の方が適切である場合が報告されている [87, 88]。電場依存性に関しては Poole-Frenkel 型と同様の関係となっている。しかし、これは低電場ではあまり良い一致を得ていない [83]。これは、上述のシミュレーションでサイト間の相間を無視したことが影響している。これを改善すべく、ホッピングサイト間における電荷と双極子によるエネルギー的な相関を考慮して再検討を行ったモデルを Correlated GDM(CGDM) といい、

$$\mu = \mu_0 \exp \left\{ - \left(\frac{3\sigma}{5k_B T} \right)^2 \right\} \exp \left[C_0 \left\{ \left(\frac{\sigma}{k_B T} \right)^{1.5} - \Sigma^2 \right\} \left(\frac{eaF}{\sigma} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (1.8)$$

という形の関係式が得られている [89, 90]。ここで、 a はサイト配置の格子定数、 C_0 は定数 0.78 である。この関係式も無秩序系の伝導モデルとしてよく使用されている。

他にも、GDM 同様の試みは行われており、Miller-Abrahams の式ではなく、Marcus 理論を用いたモデルは、解析的、数値計算的ともに易動度との関係式が示されている [91, 92]。

1.3.3 イオン輸送

イオン伝導はここまで挙げた伝導機構とは大きく異なり、電荷を帯びイオン化したものの自体が、物質の中を動くことにより電荷を運ぶ輸送機構である。担体となるのは、不純物であったりその材料そのものであったりと様々である。イオン液体や電解液などの伝導はイオン伝導が主である。

Walden は経験則より、粘性とイオンの易動度との間に

$$\sigma_i \eta = \text{const.} \quad (1.9)$$

であること、また $\sigma_i = \mu e F_{Far}$ で、

$$\mu_i \eta = \text{const.} \quad (\text{Walden 則}) \quad (1.10)$$

という関係を見出している。ここで、 σ_i はイオンの伝導率、 η は流体の粘性、 μ_i はイオンの易動度、 e は電荷素量、 F_{Far} は Faraday 定数である。また、イオンを球とみなして Stokes-Einstein の式、Nernst-Einstein の式を用いると式 1.10 の Walden 則は

$$D_i = \frac{1}{6\pi\eta r} k_B T \quad (\text{Stokes-Einstein の式}) \quad (1.11)$$

$$D_i = \frac{\mu}{e} k_B T \quad (\text{Nernst-Einstein の式}) \quad (1.12)$$

$$\mu \eta = \frac{e}{6\pi r} \quad (1.13)$$

という関係であることが導ける。

つまり、電荷を持った粒子が流体の中をながれる時、その流れ易さは流体の粘性とその荷電粒子のストークス半径によって決定する。

半導体材料のイオン伝導は主には液晶材料で報告されている。液晶の液体的な性質が反映してイオン伝導のパスが存在していると言われる。不純物がキャリアとなることが多く、精製を繰り返すことでイオン伝導による電流は生じなくなる

ことがある [43–45]。

上記の各種伝導モデルはある材料中でどれか一つが起きているとは限らなく、それぞれの伝導モデルが競合して、その結果を観測していることもしばしばある。

1.4 電荷キャリア易動度

電荷キャリア易動度は電荷が電場の中でどの程度流れやすいかを示す指標である。自由荷電粒子の振る舞いを Drude モデルを基に考える。すると、荷電粒子は、電場中で一定の力を受け続け、加速し続ける。その加速する時間は、粒子が平均自由行程 Λ を跳び続ける時間としての平均緩和時間 τ の間だけである。その間の速度を平均ドリフト速度 $\langle v \rangle$ とすれば、その間の運動量の変化は

$$\begin{aligned} -\left\langle \frac{dp}{dt} \right\rangle &= -eF \\ &= \frac{m^* \langle v \rangle}{\tau} \end{aligned} \quad (1.14)$$

である。ここで、 e は電荷素量、 F が電場、 m^* が電荷キャリアの有効質量である。従って、平均ドリフト速度と電場の関係は

$$\langle v \rangle = \frac{e\tau}{m^*} F \quad (1.15)$$

であり、この関係における比例係数が易動度 μ である。

$$\langle \mu \rangle = \frac{e\tau}{m^*} \quad (1.16)$$

μ はキャリアの緩和時間と有効質量によって決まる係数であり、電気物性を評価する指標としてしばしば使用される。

また、電流密度は単位時間に通過する総電荷量で決まるため、電荷密度とその速度によって決まる。従って、以下のようにオームの法則における関係式との相関が

わかる。

$$J = en\langle v \rangle \quad (1.17)$$

$$= en \frac{e\tau}{m^*} F = \sigma_b F \quad (\text{オームの法則}) \quad (1.18)$$

$$\sigma_b = \frac{e^2 n \tau}{m^*}$$

キャリアの緩和は、主には格子振動による散乱が原因となっている。フォノンとの衝突確率は、平均自由行程 Λ と熱による速度 v_{th} で決まる。それぞれの温度依存性は

$$\Lambda \propto \frac{1}{T}, \quad v_{th} \propto (k_B T)^{\frac{1}{2}}$$

であるため、緩和時間は

$$\frac{1}{\tau} \propto \frac{v_{th}}{\Lambda} \propto T^{\frac{3}{2}} \quad (1.19)$$

式 1.16 より、易動度の温度依存性は、

$$\mu(T) \propto T^n, \quad n = -\frac{3}{2} \quad (1.20)$$

であることが理論的には導かれる。つまり、温度が上がるにつれて、散乱が減少するので易動度は上昇する傾向がみられる。この特徴はバンド伝導の特徴である。この n の値は、 $-0.5 \rightarrow -3$ 程度であり、ホッピング伝導とバンド伝導との優位性や浅いトラップへの局在が影響を及ぼしているといわれる。

1.3.1 で述べたように、有機物はトランスファー積分 t の小ささによりバンド幅 B は無機に比べ狭くなる。また、一方でキャリアの有効質量は t に反比例の関係がある。従って、バンド幅の小さな有機半導体においてはキャリアの有効質量は大き

く、結果、易動度が小さくなりがちである。

$$\begin{aligned} B &\propto t, & m^* &\propto \frac{1}{\mu} \propto \frac{1}{t} \\ \mu &\propto B \end{aligned} \quad (1.21)$$

これまでは自由電子モデルの Durde モデルを基にし関係性を用いていたため、バンド伝導モデルに近い話である。

一方の Polaronic なホッピング輸送の場合、自由粒子的な Durde モデルとは描像が異なり、局在した状態が支配的である。まず簡単のために、周期構造の1次元伝導において局在準位にいる電荷を仮定する。そこから抜け出すための活性化エネルギー E_a である。そこに電場 F を印加すると、その周りのポテンシャルが電場により変形し、活性化エネルギーが変調される。

その時のホッピング確率は

$$w \propto \exp\left(-\frac{E_a \pm eFr/2}{k_B T}\right) \quad (1.22)$$

である。ここで、 r はサイト間距離である。そして、この時のホッピング確率の差は

$$\begin{aligned} \Delta w &\propto \exp\left(-\frac{E_a - eFr/2}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{E_a + eFr/2}{k_B T}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \left\{ \exp\left(\frac{+eFr/2}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{+eFr/2}{k_B T}\right) \right\} \end{aligned} \quad (1.23)$$

$$= \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) 2 \sinh\left(\frac{eFr/2}{k_B T}\right) \quad (1.24)$$

である。これは単位時間当たりのホッピング回数の差にあたるため、式 1.24 にサイト間距離 r を掛けることで平均速度となる。

$$\langle v \rangle \propto r \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) 2 \sinh\left(\frac{eFr/2}{k_B T}\right) \quad (1.25)$$

$k_B T \gg eFr/2$ である場合、

$$\begin{aligned} \langle v \rangle &\propto r \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \left\{ \left(1 + \frac{eFr/2}{k_B T}\right) - \left(1 - \frac{eFr/2}{k_B T}\right) \right\} \\ &= \frac{eFr^2}{k_B T} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (1.26)$$

と簡略化ができ、易動度が

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{\langle v \rangle}{F} \\ &= \frac{er^2}{k_B T} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (1.27)$$

となるような、電場に依存しなく、温度が上がると共に易動度が上昇するような関係式が得られる。また 1.3.2.2 や 1.3.2.5 で述べたように、無秩序系におけるホッピング伝導においても、温度依存性は熱活性型であり、伝導機構ごとに異なる温度依存性が提唱されている。このように、易動度の電場や温度依存性は多くの情報を含んでいることがわかる。また、易動度は物質固有の値ではなく、材料の結晶性の度合いによって大きく値を変動させるパラメータである [93]。

1.4.1 主なキャリア易動度測定法

上記のようにキャリア易動度は物質の電気物性に関する多くの情報を含んでおり、試料の物性に関する知見を得るために様々な測定法が研究されてきた。また、電気物性を比較、評価する際に使用する指標としても便利であり、材料評価手法として易動度を用いることが多い。以下に、代表的な易動度測定法について簡単に述べる。

1.4.1.1 過渡光電流法

測定試料に電場を印加しながら、光で電子励起させ手電荷キャリアを注入して、試料中を流れるキャリアの挙動を電流としてを観測することでキャリア易動度を計算する手法、これを過渡光電流測定 (Time of Flight; TOF) 法という。1960年に R. Kepler や O. H. leBlanc Jr. [94, 95] が初めて有機物に適用

して易動度を測定した。一般的な電荷キャリア易動度測定手法の一つである。

測定における概念は非常にシンプルで簡単である。電場中を走行するキャリアの平均速度を求めるために、キャリアの走行距離とその走行時間を得ることが出来れば、式 1.15 より、

$$\langle v \rangle = \mu F \quad (1.28)$$

$$\frac{d}{\tau_{tr}} = \mu \frac{U}{d} \quad (1.29)$$

$$\therefore \mu = \frac{d^2}{U \tau_{tr}} \quad (1.30)$$

として、易動度を概算できる。ここで、 d は走行距離、一般的には試料の厚みに相当する。 τ_{tr} が走行時間 (トランジットタイム) で電荷が試料の端から端まで動くのにかかった時間である。 U は印加電圧である。得られる過渡光電流には大きく分けて、2つの時間領域がある。まず光に励起された後、対向電極に到達するまでの時間は、キャリアがトラップされたりしない限り減衰しない定電流が観測できる領域である。そして、その後の領域で、キャリアは電極側に辿り着き、過渡電流は減衰を始める (Fig.1.7)。光電流信号波形は矩形波様でえられ、その大きな減衰が始まる時間を τ_{tr} と定義する。

試料中に電場を印加し、試料が吸収する波長のパルス光を照射する。すると、試料表面に励起子が誘起し、その励起子が乖離することで光電流となる。この励起パルス光のパルス幅は τ_{tr} よりも十分短くてはならない。それは、励起光の時間幅は電荷生成の時間幅となって、 τ_{tr} にも時間幅が生じてしまう。その幅が、本来の τ_{tr} よりも広くては明瞭に検出できないためである。

また、励起光の波長も正確な測定をするためには的確な領域を選択することが重要である。光照射時の励起分布は試料の吸収量に依存する。吸収の強い波長域であれば、試料表面で大きく減衰し、非常に狭い領域でキャリアが出来、シート状の分布から移動し始める。一方、吸収の弱い波長では、励起光の強度が長く持続し、空間的に幅の広いキャリア分布となる。このことも、 τ_{tr} を不明瞭とする原因となる [96]。

従って、この浸み込み深さよりも厚い試料でなければならない。薄すぎる

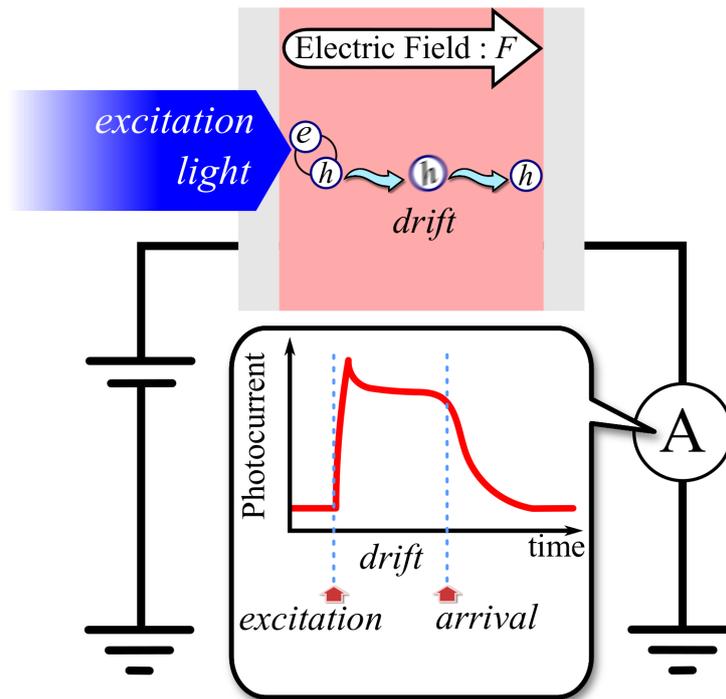


Fig.1.7 TOF 測定概略図

と、シート状に局所的なキャリア分布にならずに、 τ_{tr} を測定できなくなってしまう。浸み込み深さを初期励起光強度が $1/e$ になる深さと定義した時に、浸み込み深さは試料厚の 10% 以下であることが望ましい [47]。

また、励起光の強度が強過ぎると測定に問題が生じる。光電流による励起キャリアで空間電荷分布が生じ、印加電場が不均一となることがある。その場合、通常であれば平坦なキャリアがドリフトしている領域で傾きを持ち、 τ_{tr} に到達する前に変曲点が現れるようになってしまう [97]。

照射光だけでなく測定回路にも気を配らなくてはならない。光電流の応答に追従できなくなるため、回路の時定数は τ_{tr} よりも当然短くなければならない。一般的な TOF 測定における時定数に影響を及ぼす大きな要因は、電流を電圧に変換するとき使用する抵抗、回路を構成するケーブルなどによる浮遊容量である。光電流が小さく、見えない場合、電圧変換用の抵抗を大きくして観測することがあるが、時定数に気を配りながら行わなければならない。

1.4.1.2 で述べる FET 特性法に依る易動度測定などに比べると、トラップや

粒界などによる局在準位による影響を受けやすい。FETによる測定であれば、定常電流を観測しているため、局在準位は、電流に寄与していない電荷によって満たされて、トラップの影響が比較的に小さくなっている。過渡電流のような電流の継時変化を観測する場合、局在準位への捕捉の影響が電流変化に直結することとなる。従って、他の測定法よりも高純度で局在準位の少ない試料であることが望ましい。

多くの局在準位を有する試料である場合に得られる光電流波形は全領域で減少していく形状となってしまう。熱や電場のアシストでは抜け出せない深い局在準位へトラップされていく過程と、浅い準位へのトラップ過程による易動度の分散がその減少形波形原因となっている。

分散的な信号の場合、縦軸、横軸ともに対数軸とすることで、変曲点を見つけることができることがある。これは H. Scher と E. Montroll によるアモルファスシリコンの伝導モデルに則った考え方を有機材料に適用したものであり、アモルファスのような無秩序系の易動度測定に程度により適応が可能である [80]。

1.4.1.2 FET 特性

FET はゲート電極により印加される電場の大きさにより半導体中に誘起させる電荷キャリアの量を制御し、伝導率を変化させることができる電子デバイスである。

典型的な OFET の構造を Fig1.8 に示す。電荷が誘起されている際に、ソースドレイン電圧、 V_{SD} を変化させることで線形にソースドレイン電流、 I_{SD} が増加する。しかし、ゲート電圧、 V_G を増加させると、ソースゲート間の電場が変化し、誘起キャリアの減少により V_{SD} による I_{SD} の増加が飽和する。このように大きく分けて2つの電流特性領域が存在し、それぞれの領域におけるソースドレイン電流-ソースドレイン電圧特性 [98, 99] から電荷キャリア易動度を算出することができる。

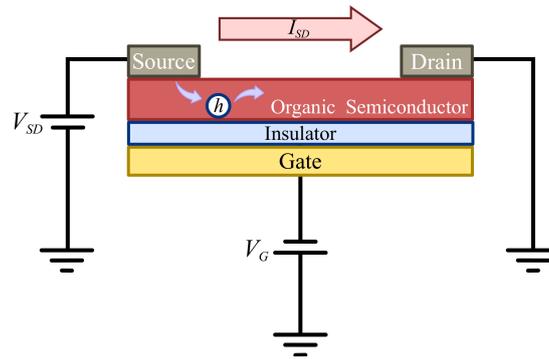


Fig.1.8 OFET の構造と電流電圧測定における回路

$$I_{SD,lin} = \frac{WC_i\mu}{L} \left(V_G - V_T - \frac{V_{SD}}{2} \right) V_{SD} \quad (1.31)$$

$$\sqrt{I_{SD,sat}} = \sqrt{\frac{WC_i\mu}{2L}} (V_G - V_T) \quad (1.32)$$

しかし、これらの式は無機半導体デバイスにおいて使用される関係式を適用している。無機に比べ、伝導が複雑な有機半導体においてどの程度許容されるかは、わかっていない。

それに加えてゲート電極と半導体中に挿入する誘電体の誘電率の違いやその表面状態、表面修飾膜によって大きく得られる易動度が変化することも報告されているため、他の手法と比較する場合は注意が必要である [100, 101]。

1.4.1.3 空間電荷制限電流法

有機半導体デバイスの電流特性は、電荷の注入障壁によって律速される場合と、注入された過剰電荷によって律速される場合がある。後者が空間電荷制限電流 (Space Charge Limited Current; SCLC) となる状態である。その際の関係式は Mott-Gurney の式と呼ばれ、以下に示す通りである。

$$j(F) = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon \frac{F^2}{L} \mu \quad \text{Mott-Gurney の式} \quad (1.33)$$

易動度が電界に依存する Poole-Frenkel 効果を示す場合は

$$\begin{aligned} j(F) &= \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon \frac{F^2}{L} \mu(F) \\ &= \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon \frac{F^2}{L} \mu(0) \exp(SF^{\frac{1}{2}}) \end{aligned} \quad (1.34)$$

SCLC 領域の電流特性より易動度を導出する際には、電極による注入の律速を排除しなければならない。そのため、少なくとも一方の有機-電極界面がオーミック接触である必要がある。また、注入したキャリアと再結合するような逆電荷のキャリアの注入を制限する必要があるため、電子、正孔のどちらか一方のみを輸送可能であるような構造が求められる。そのため、解析には電極の選択や界面での影響を十分に考慮する必要がある。

暗注入法

暗注入 (Dark Injection-SCLC; DI-SCLC) 法は SCLC 特性を使った TOF 法の一つである [102, 103]。パルス矩形波様の電圧によって、オーミック接触の電極からキャリアを注入して、電流の時間変化から電荷のドリフト時間を見積もる。注入電荷は SCLC 電流となり、ある時間でピークを持つような電流波形となる。この最大電流となる時間と電荷の飛行時間は

$$t_{max} = 0.787\tau_{tr} \quad (1.35)$$

のような関係があることが、SCLC 条件からわかる [102, 104]。ここより、キャリア易動度を導出する手法である。

CELIV 法

DI-SCLC 法の印加電圧を三角波にして、線形で電圧を上昇させることにより、充電電流を矩形状にすることで、それに重畳する SCLC 電流を観測しやすくした手法である。(Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage; CELIV)

飛行時間に相当する時間と易動度の関係は、

$$t_{tr} = d\sqrt{\frac{2}{\mu A}} \quad (1.36)$$

である。ここで、 d は試料膜厚、 A は三角波の電圧の増加率、つまり電圧の時間に対する傾きである。

また、電極からの電荷注入ではなく、光励起による注入を行う photo-CELIV 法も考案され、易動度の測定に使用されている [105–107]

1.4.1.4 インピーダンス分光法

インピーダンス分光の特性から移動度を概算することも可能である。これは TOF 法などに比べて非常に薄い膜厚の試料に対して使用できる測定法で、実デバイスの測定に適用することが可能である。この手法では、電荷キャリアを電極から注入したものを観測するが、それは電子のみまたは正孔のみが電流に寄与する単極注入のデバイスであることが条件となっており、それに応じたデバイスを作製する必要がある。アドミッタンスとサセプタンス、コンダクタンスの関係は

$$Y = G + iB \quad (1.37)$$

$$G = \frac{g\Omega^3}{6} \left\{ \frac{\Omega - \sin \Omega}{(\Omega - \sin \Omega)^2 \left(\frac{\Omega^2}{2} + \cos \Omega - 1\right)^2} \right\} \quad (1.38)$$

$$B = \frac{g\Omega^3}{6} \left\{ \frac{\frac{\Omega^2}{2} + \cos \Omega - 1}{(\Omega - \sin \Omega)^2 \left(\frac{\Omega^2}{2} + \cos \Omega - 1\right)^2} \right\} \quad (1.39)$$

であり、このとき

$$g = \frac{\partial J_{dc}}{\partial V_{dc}} = \frac{9}{4} \epsilon_0 \epsilon \mu \frac{V_{dc}}{d^3}, \quad \Omega = \omega t_{tr} \quad t_{tr} = \frac{d^2}{\mu V_{DC}}$$

である。ここで、 Y はアドミッタンス、 G はコンダクタンス、 B はサセプタンス、 ω が印加電場の角周波数、 V_{DC} 最大印加電場、 d 試料膜厚である。印加交流電圧の周波数を上げていくと注入された電荷が対向電極に到達する前に電場が反転してしまい、追従できなくなる。これをトランジットタイム効果とい

い、上式の t_{tr} がトランジットタイムである。この時間では静電容量やコンダクタンスに大きな変化が現れ、この変化から易動度を推量できる。[108]

$-\Delta B$ 法 [108, 109] と ωG 法 [108] とがあり、それぞれ以下の関係がある。

$$-\Delta B = \omega \{C(\omega) - C_{geo}\} \quad (1.40)$$

$$\omega \Delta G = \omega \{\Delta G(\omega) - \omega \Delta G(\infty)\} \quad (1.41)$$

ここで、 $C(\omega)$ は ω における電気容量、 C_{geo} は幾何容量である。

ここより極大値となる周波数を計算すると

frequency for maximum

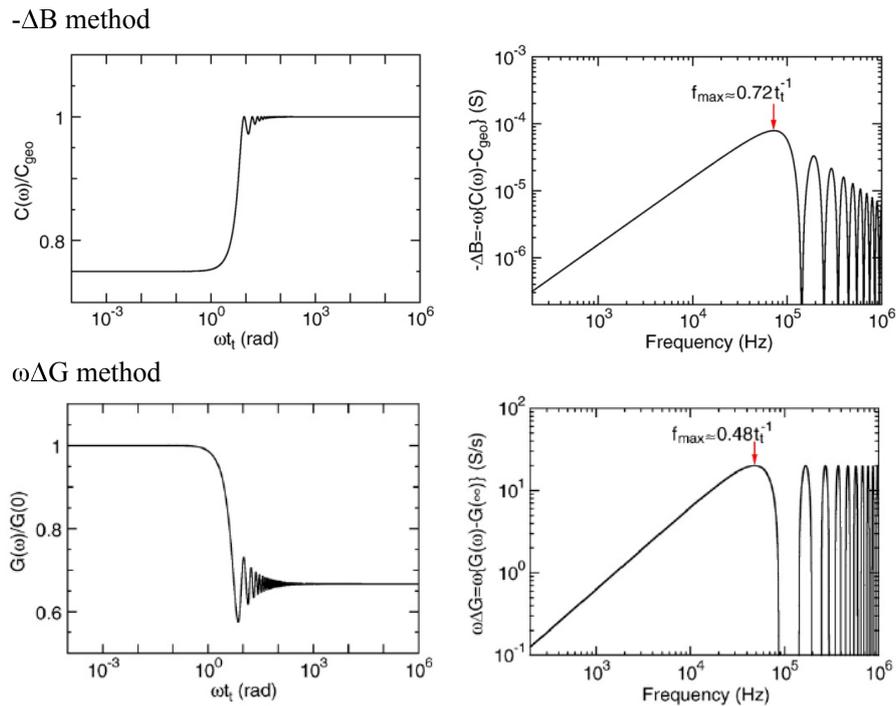
$$\text{in } -\Delta B = 0.72t_{tr}^{-1} \quad (1.42)$$

$$\text{in } \omega \Delta G = 0.48t_{tr}^{-1} \quad (1.43)$$

であることから、実測されるピーク周波数より易動度を計算することが可能となる。

1.4.1.5 時間分解マイクロ波伝導度測定法

時間分解マイクロ波伝導度測定 (Time Resolved Microwave Conductivity; TRMC) 法はマイクロ波を照射して、入射波と反射波との差から伝導率、電荷キャリア易動度などを見積もる手法である。上記の手法と大きく異なる点は、電極を作製する必要がない点である。そしてもう一つの特徴は、GHz オーダーの周波数で電場を印加して、非常に短い距離を動くキャリアによる誘電吸収から算出するため、概算するキャリアの移動距離の程度が上記のものに比べて非常に短くなる点である。そのため、トラップや分子間でのホッピング等による律速がなく、試料状態によっては TOF などの測定結果よりも速い移動度となることが多い [110]。トリフェニレン誘導体やフタロシアニン誘導体の液晶性材料の電気物性に使われたのが始まりである [111, 112]。

Fig.1.9 インピーダンス分光法 (- ΔB 法と $\omega\Delta G$ 法) [108]

1.4.1.6 光学的プローブ

電荷キャリア由来の発光から、電荷キャリアの易動度、またはそれ自体の挙動を追跡する手法であり、多様な手法が検討されている。いかに一例を示す。

時間分解 EL 発光スペクトル

EL 素子に電圧を印加し、そこから発光が開始されるまでの時間を測定し、デバイスの膜厚から易動度を概算する手法である。この手法で 200nm より厚い Alq₃ 膜の電子易動度が測定され、その易動度は電場の 1/2 乗に比例するような傾向を示し、TOF 法で得られた結果ともよい一致を示していた [113]。

時間分解 EFISHG 法

M. Iwamoto、T. Manaka らのグループによって確立された手法で、有機物などに電界が印加され、電荷注入で電荷の周囲には局所電場が形成され、対称性が崩れ SHG 活性となる。このことより、SHG 光をキャリアのプローブとしてキャリア自体を可視化して、それを時間追跡することでキャリアの動向を

探る手法である [114]。

この手法を用いて、OFET [115–117] や OLED [118–120]、有機太陽電池 (Organic PhotoVoltaic cell; OPV) [121–123] などのデバイスの動作機構に関する研究が幾つも報告されている。

1.4.1.7 Hall 効果

電流と磁場との相互作用を使用した測定法であり、動く電荷に働くローレンツ力と電場のつり合いから易動度を導出する手法である。これは、全てのキャリアが同じ速度で動き、トラップ、散乱などの影響は無視したモデルで考えている。そのため、ここで得られる易動度はドリフト易動度と区別して Hall 易動度として評価される。易動度の測定にも使用されるが、電荷の局在状態に基づく伝導機構の考察に検討されることもしばしばある [76, 124, 125]。

1.5 本論文の目的

有機半導体は多種多様な形状を持つが、その多くの材料で電気物性に大きな異方性を有する。有機半導体を電子デバイスの電気材料として効率的に使用するためには、その異方性を丁寧に評価し伝導機構の理解や新たな知見を研究すること、もしくは材料自体の異方性が低減する構造を形成するような材料を開発することなどのアプローチが考えられる。

デバイスなどの電気物性の評価は概して電荷キャリア易動度によって行われる。しかし、1.4.1 に記したの各種易動度測定法は外部要因からの影響の受け、異なる測定手法で得られた結果は同様の結果とはならないことがよくある。そこで異方性を評価する際には同種の測定法で評価する必要がある。

本論文では、まず初めに、異方的である試料の易動度異方性を簡便に評価するために、過渡光電流測定のみで試料の異方的な易動度を測定することが可能となる従来の TOF 法とは異なった新規 TOF 法を提案した。そして、新規測定法の確立のために、今日まで易動度が丁寧に研究されているペリレン単結晶を試料として用い、過渡光電流法から得られた結果と先行研究による易動度との比較検討を行い、新規測定法の確立を検討した。

また、デバイス応用へのもう一つのアプローチとして、低異方性材料の開発があり、その電気特性を考察することはデバイス応用に大きな役割を果たす。ここで着目した材料は、光学的に見て 3 次元的に等方である双連続型キュービック液晶相である。この相を有する新規液晶性半導体材料の電荷輸送特性について TOF 法を用いて評価し、伝導機構に関する考察とデバイス応用への知見の研究を試みた。

本論文における構成は、新規過渡光電流測定法についての詳細を第 2 章にて述べる。そして、第 3 章でその測定法をペリレン単結晶に適用し、測定法の検証を試みた。

一方で、第 4 章では、異方性の低い材料である双連続キュービック液晶の電荷輸送特性について報告し、第 5 章で最後に本論文の総括を述べる。

第2章

横方向過渡光電流測定法

2.1 序論

有機半導体は、多くの物が平面的な π 共役面の重なりによって電気伝導性を得ている。そのために、電気特性の向上を目的に、配向性を向上させると、それに伴い電気特性には大きな異方性が生じることがある。しばしば応用として列挙される電子デバイスには OFET, OEL, OPV など、様々な構造のものがある。一般的な OFET であれば基板平行方向に優位な伝導性をもつべきであるし、OEL、OPV であれば基板垂直方向にキャリアが輸送されていくことを想定して、その方向に有意な π 共役の重なりがあることが求められる。電気伝導性の比較においては、1.4 で述べた電荷キャリア易動度が指標となり、且つ伝導に関する情報を多く含んでいるため一般的な評価法として使用されている。従って、電気伝導性の異方性を考察するには、電荷キャリア易動度の異方性を評価する必要がある。

このような異方的な性質を測定することには、デバイス開発においては勿論のこと、それよりも本質的な有機半導体の異方的輸送特性の原理的な理解にも繋がることであり、非常に重要な意味を持つ。

1.4.1 で述べたで一般的な易動度測定法には、それぞれ利点、欠点があり、同種の手法において異方的な易動度を測定することは難しい。例えば、1.4.1.2 における FET 特性から測定する手法では、基板に対して横方向の易動度を概算することは出来るが、縦方向の電荷輸送に関しての情報は全く知ることができない。一方、1.4.1.1 における一般的な TOF 法では基板垂直方向にのみ電場を印加できるよう

な構造の下、測定を行うため、印加可能な電場の方向における易動度のみ測定が可能である。しかし、これらの異なる測定法から得られた易動度を並べて、異方性評価とすることは望ましくない。それは、1.4.1 で述べたように、それぞれの易動度が測定法による影響を含んでいる可能性があるからである。勿論、それを取り除いた真性易動度で比較することが真に望ましいが、測定法により様々な要因を含むため、それは容易なことではない。

そこで、本章では異方性を評価する上で重要な役割を果たす同種の手法における異方的電荷キャリア易動度の新たな測定法に関する考察、および提案を目的とする。

2.2 異方性への応用に向けた測定法の考察

2.1 にて言及した通り、易動度測定法にはそれぞれ利点、欠点が存在する。易動度測定により得られる易動度に非常に大きな影響を与える因子に電極-有機半導体界面における電荷注入がある。それは、電極-有機半導体の注入機構のモデルは幾つも提唱されているが、未だそれらが詳細には未解明であることや界面における複雑な現象の影響を熟慮しなければならないことが、非常に複雑な問題を引き起こすからである。

また、測定に影響の少ない注入を行うにはその界面がオーミック接触である必要があるが、その条件となる組み合わせは少なく、さらにオーミック接触に近づける構造を作ることには多大な労力が伴う。そして、完全なオーミック接触でない場合、注入障壁が易動度への影響を及ぼすことが危惧される。故に、易動度の測定には直接内部でキャリアを生成するような測定法が望ましいと考える。

1.4.1.5 の TRMC 法では、電極を作製する必要がなく、界面の影響を受けることはないが、マイクロ波周波数における非常に狭い領域の易動度を測定していることが問題となる。つまり、粒界の影響を受ける以前の非常に短距離における易動度の測定であり、トラップなどの律速を受けない材料の真の易動度とも評価されているが、電子デバイスにおいて考慮すべきマクロな異方性を含む易動度に関する知見を得る手法としては不向きである。

そこで我々が、採択した手法が TOF 法である。これは、1.4.1.1 で述べたよう

に、古くから使用されており、現在でもなお非常に有効で信頼性に優れ、幅広く使用されている易動度測定手法である。電荷キャリアの注入は、光励起によるものであるため、易動度は電極注入による影響は生じない。また、マクロの易動度を測定する手法であるため、デバイスへの応用の際に異方性を考察する有益な手法へとなり得る。しかし、前章に記したように、従来の TOF 法の測定は厚さ方向に実質的に限られていた。そこで、基板平行方向の易動度を評価できる新規 TOF 法の構築を試みた。

2.3 横方向過渡光電流法

2.3.1 先行研究

従来の基板法線方向、厚み方向の測定は各分野で非常に多く使用されているが、基板平行方向、横方向の TOF 法を検討した先行研究はあまり多くない [117, 126–130]。考案は 1974 年にはされており、アントラセンの単結晶の易動度が測定されている [126]。絶縁層を介して電極をつけた単結晶に、スリットを通して光を照射し、光電流を観測している。この照射光は一方の電極近傍でのみ励起されるような範囲にスリットの位置で励起領域を制限していた。しか

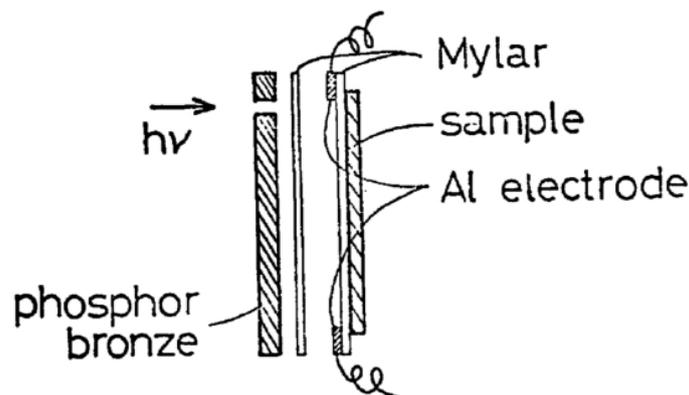


Fig.2.1 最初の横方向 TOF 法における測定試料構造 [126]

し、これ以降、横方向の易動度測定は 2000 年代に入るまでほとんど報告されていなかった。2001 年に報告されたカラムナー液晶の易動度異方性測定をはじめ

に [129]、銅フタロシアニンやトリフェニレン誘導体などの蒸着薄膜の横方向測定等がいくつか報告された [127, 128]。OFET の動作に関して横方向 TOF 測定の観点から考察したものも報告されている [117]。

2.3.2 新規測定法における方針

一般的な厚み方向 TOF 法では、一方の電極近傍に注入した電荷の動きによる誘導電流から電荷キャリアの挙動を考察する。そのため、先行研究における横方向の測定に際しても電極近傍にのみ電荷を注入するような構造で測定しているものが多い [117, 126–128]。

この構造による測定は、厚み方向の TOF 法と類似した電荷分布を与えるためシンプルで理解はし易い。しかし、従来の TOF 法に比べ非常に狭い領域での光励起を要求される。このため、同じ密度で励起するならば、その面積に応じて光電流は減少することとなる。また、励起光の強度を増やすことによる光電流の増強を考えても、それではその分、励起密度が上昇することになる。そして、再結合は促進され励起子、および伝導キャリアが消滅してしまい、矩形波様の信号は観測できなくなってしまう。再結合を免れても高密度の電荷は SCLC を引き起こす原因となる。他にも、強励起においては、試料本体の有機物に対してダメージを与える懸念も残される。

実際、第3章で述べるペリレン単結晶の電荷キャリア易動度を測定する際、当初は電極近傍の局所励起によるキャリア易動度の測定を試みていた。その際には、Nd:YAG パルスレーザーの三倍波 (DTL-375QT, ~5 ns, 10-1000 Hz, Laser Export Co., Ltd.)、355 nm のパルス光を2枚の円筒レンズにおいて楕円のプロファイルに整形し、10倍の対物レンズ (OLYMPUS LMPlanFl 10x NA:0.25) を使って電極近傍に対して絞り込んでいた。(Fig.2.2)

この方法による励起では、集光した光照射により結晶を破壊してしまうことがあった。試料の破壊を抑制するために照射強度を低下させると、有意な光電流を取得することが出来なくなってしまった。現状においては、電極近傍における局所励起では、励起強度によっては試料を痛めることもあるうえに、光電流の極端な低下も避けられないものであった。

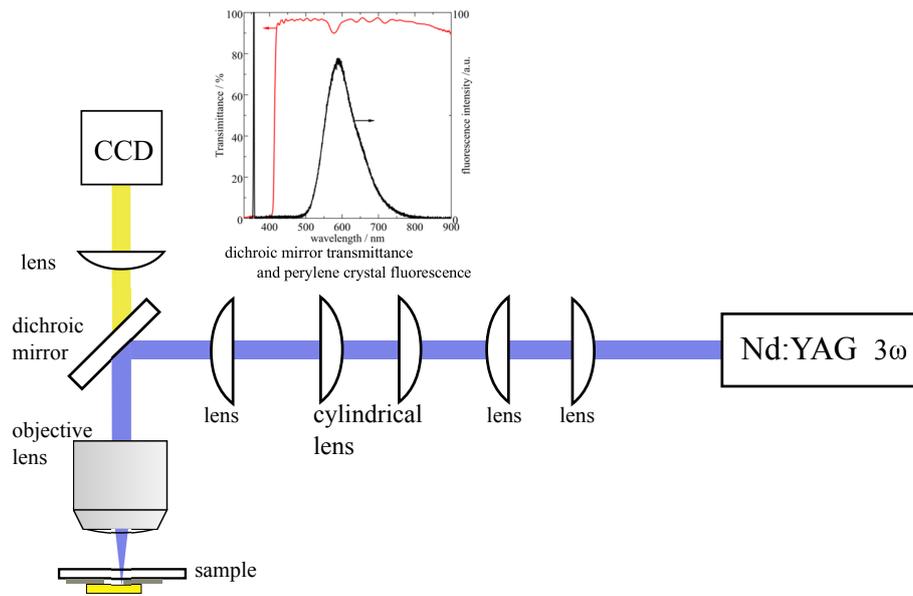


Fig.2.2 横方向 TOF のための局所励起光学系

一方、Ref [129] においては、横方向の易動度を測定する際に、電場を印加しながらその電場の印加された電極間全体で均一に光励起を行った。この手法であれば、強い励起光により試料へダメージを与える程強力にすることなく光電流を観測することが出来、このことは大きな利点となる。しかしながら、この励起法による欠点は、電極間全体にキャリアが生成されるため、従来の TOF 法で得られる矩形波様信号にはならず、解析法が異なる点である。また、電極間の伝導領域全体に電子と正孔が均一に励起されるため、光電流は電子、正孔の両キャリアの寄与として観測されてしまい、区別が困難になる点がある。

この場合の光電流は理論的には

$$\begin{aligned}
 J(t) &= \frac{en\mu F}{d} \int_{\mu Ft}^d dx \\
 &= ne\mu F \left(1 - \frac{t}{\mu F/d} \right)
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

となる [129, 131]。ここで、 $J(t)$ は光電流密度、 n がキャリア密度、 d が電極間距離であり、 n は均一励起により場所に依存しないとする。

つまり、光電流は、 $t = \mu F/d = v/d$ である時間まで線形に減少することと

なる。

試料中の全領域における均一励起からの過渡光電流測定に関する先行研究では、光電流がベースラインまで減衰する時間をトランジット時間とする手法 [129] や初期光電流の強度の $1/e$ となる時間を平均的なトランジット時間、実飛行距離の半分の距離を平均飛行距離として平均易動度を推定する手法 [131] などが報告されている。但し、キャリアの極性の区別に関しては、ドリフト速度の差が大きくある場合にのみ、得られた光信号を分割することが出来て [131]、別々に評価することが可能となる。

本研究においても同様にして、式 2.1 を基盤にした解析を提案する。但し、半導体の電荷輸送には不純物、粒界などによる局在準位の存在、またその分布、ホッピング確率のばらつきなどが転じて、易動度、ドリフト速度に分散が生じることがある [80, 132]。上記の式 2.1 の線形の光電流の減衰現象においては、そのような分散要因については全く考慮されていない。

さらに、再結合による減衰の要素を考慮する必要がある。従来の TOF 法のように一方の電極近傍にのみキャリアを励起する場合、ドリフトしていくバルクの領域に電荷が存在しないと仮定すれば、両キャリアが共存する領域は励起される領域のみと考えられる。さらにそれらのキャリアは、電荷が反対符号であるために電場によるドリフトの向きは逆になり、両キャリアが混在する領域は極微小な励起の浸み込み深さ程度のみと考えられる。つまり、従来の TOF 法では電子と正孔による再結合は殆ど考慮する必要がないのである。しかし、これから検討する全領域での励起の場合では、電極間距離の半分程度の長さに渡り、再結合が起こりうることを考慮しなければならない。

これらの分散および再結合による影響を考慮に入れた解析法を確立することにより、均一照射により観測される光電流をうまく説明し、より確度の高い易動度測定を実現できることが期待できる。よって、これより電極間の全領域における均一励起下で分散および再結合による効果を包含した電荷輸送により得られる光電流をコンピューターによる数値シミュレーションによって表現し、易動度の測定法としての確立を試みる。

2.3.2.1 数値シミュレーション

本手法において電流の計算は、一次元の伝導モデルを想定して行った。過渡光電流の計算は以下の過程に則って算出した。

過渡光電流の数値シミュレーションプロセス

- (1) 電極間の伝導パスを i 個に分割し各電荷のサイトを仮定する。
- (2) 光励起による電荷注入を想定して、全サイトに均一にキャリアを誘起させる。
- (3) ある時間 t_0 において、サイト i のキャリアが電荷キャリア易動度に対応する平均速度をもち、電場に沿ってその速度分の距離を移動する。それを全てのサイトにて行い、次の時間 t_1 におけるキャリアの分布を計算する。
- (4) キャリア移動前 t_0 と移動後の t_1 におけるキャリアの分布を比較して、各サイトごとに電流値を計算し、足し合わせて t_0 から t_1 の間に流れた総電流を計算する。
- (5) (3),(4) の工程を測定時間に相当する決められた回数分繰り返す。

ただし、端に到達したキャリアは動いているキャリアたちに対して影響を及ぼさないものと仮定する。

これによって計算される光電流波形を Fig.2.3 に示した。このように、現状のプロセスによってシミュレーションを行うことで、時間に対して線形で光電流が低下する式 2.1 の関係性を再現することに成功した。

ここより、式中で考慮されていない分散および再結合に関する要素を考察していく。

電荷キャリア易動度の分散

まず初めに、先のシミュレーションにおいて易動度が分散を有する場合について検討する。

半導体の電荷輸送には、局在準位等の影響を受け、分散が生じることが予想される。その影響を考慮して電荷輸送を計算しなければならない。

ここでは、多重トラッピングモデルにおける輸送を考える。あるキャリアが有する易動度は、移動中にトラップが存在しなければ、 μ_0 であるが、ある回数

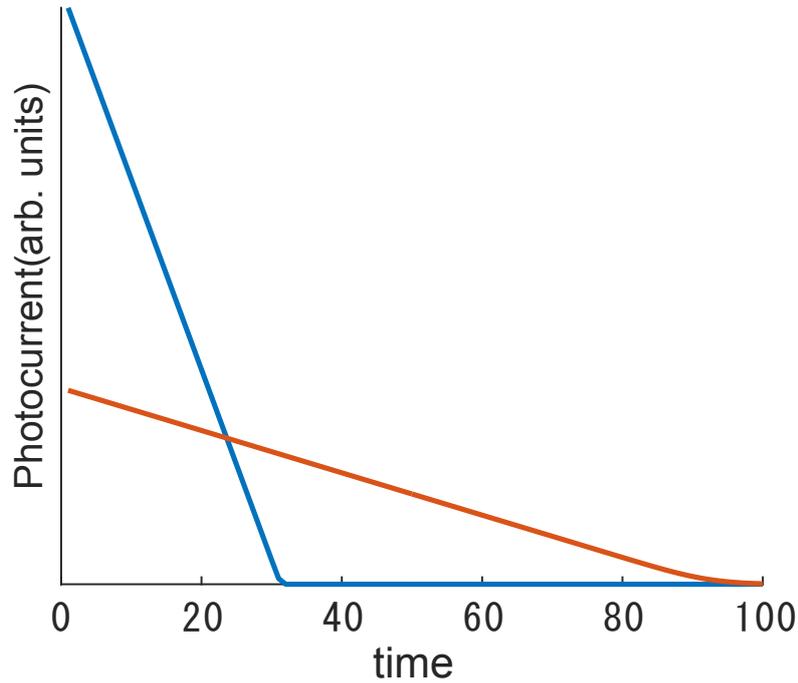


Fig.2.3 式 2.1 に従う線形で減衰する 2 種のキャリアによるそれぞれの光電流。青が速いキャリア、橙が遅いキャリアであり、平均易動度の比は 3:1 としている。

だけトラップに捕獲されてしまうために実効的な易動度は μ_{eff} となる。また、 μ_{eff} と μ_0 の関係は、

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_0 \frac{\tau_{\text{trans}}}{\tau_{\text{trap}} + \tau_{\text{trans}}} \quad (2.2)$$

となる。ここで、 τ_{trans} はトラップされずにドリフトしてられる時間、つまり電荷キャリア寿命であり、 τ_{trap} はトラップされている時間である。

ここでは、易動度に影響を与える局在準位として、トラップエネルギー ΔE_{trap} を持つ準位と想定する。すると、 τ_{trap} と τ_{trans} との比から、トラップに捕捉されているキャリア数と動いているキャリア数の比となることから、Boltzmann 分布であることを考慮すると、

$$\frac{\tau_{\text{trans}}}{\tau_{\text{trap}}} = \frac{n_{\text{trans}}}{n_{\text{trap}}} \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{trap}}}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

であることがわかる。ここで、 n_{trans} は輸送パスの状態密度、 n_{trap} は局在準位の状態密度である。

ここで、 $\Delta E_{\text{trap}} \gg k_B T$ であるようなトラップエネルギーであると、トラップからの脱離の時間が非常に長くなり、光電流の減衰にはつながるが実効的な易動度への影響は少ない。一方、 $\Delta E_{\text{trap}} \ll k_B T$ であるような、浅いトラップであれば、熱エネルギーによりトラップ、デトラップが容易で、実効易動度の減少への影響が考えられる。従って、ここで想定する ΔE_{trap} は $\Delta E_{\text{trap}} \ll k_B T$ とする。すると式 2.2 は

$$\mu_{\text{eff}} \approx \mu_0 \frac{\tau_{\text{trans}}}{\tau_{\text{trap}}} \quad (2.4)$$

と近似でき、さらに式 2.3 によれば

$$\mu_{\text{eff}} \approx \mu_0 \frac{n_{\text{trans}}}{n_{\text{trap}}} \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{trap}}}{k_B T}\right) \quad (2.5)$$

という関係があることがわかる。 $k_B T$ のエネルギー範囲内における ΔE_{trap} の分布が均一であると仮定すると、 μ_{eff} は指数関数の分布をとるため、ここで易動度は指数関数的な分散を持つことを仮定した。

易動度の分散を組み込むためにシミュレーションプロセスにおける (3) を、

- (3') ある時間 t_0 において、サイト i のキャリアが電荷キャリア易動度に対応する平均速度をもち、電場に沿ってその速度分の距離を移動する。ここで易動度にある分布を持たせることで、サイト内においても平均速度に分布が生じ、その分布に則る各キャリア量が電場に沿ってドリフトする。それを全てのサイトに行い、次の時間 t におけるキャリアの分布を計算する。

つまり、サイト i 、時間 t における電荷密度を $n(i, t)$ 、易動度の分散に依存するドリフトを表すための係数 $f(i-x)$ とすると、

$$n(i, t_1) = \sum_{j=0}^i \{f(i-j)n(j, t_0)\} \quad (2.6)$$

となるような工程を行うように変更した。

まず全領域励起ではなく、試料の端に δ 関数状に電荷が存在している状況を仮定し、その電荷キャリアパッケージが易動度の分散に従い異なるドリフト速度

を有し、動いていく様子を Fig.2.4 に示した。ここでの分散 σ は

$$n(\langle \mu_{\text{eff}} \rangle) = \exp\left(\frac{|\mu - \mu_{\text{center}}|}{\sigma}\right) \quad (2.7)$$

の関係に見られる値であり、ピーク易動度のキャリア量が $1/e$ となる易動度幅を示す。 σ が大きくなるほど、キャリアのパケット幅が広がっていることがわかる。

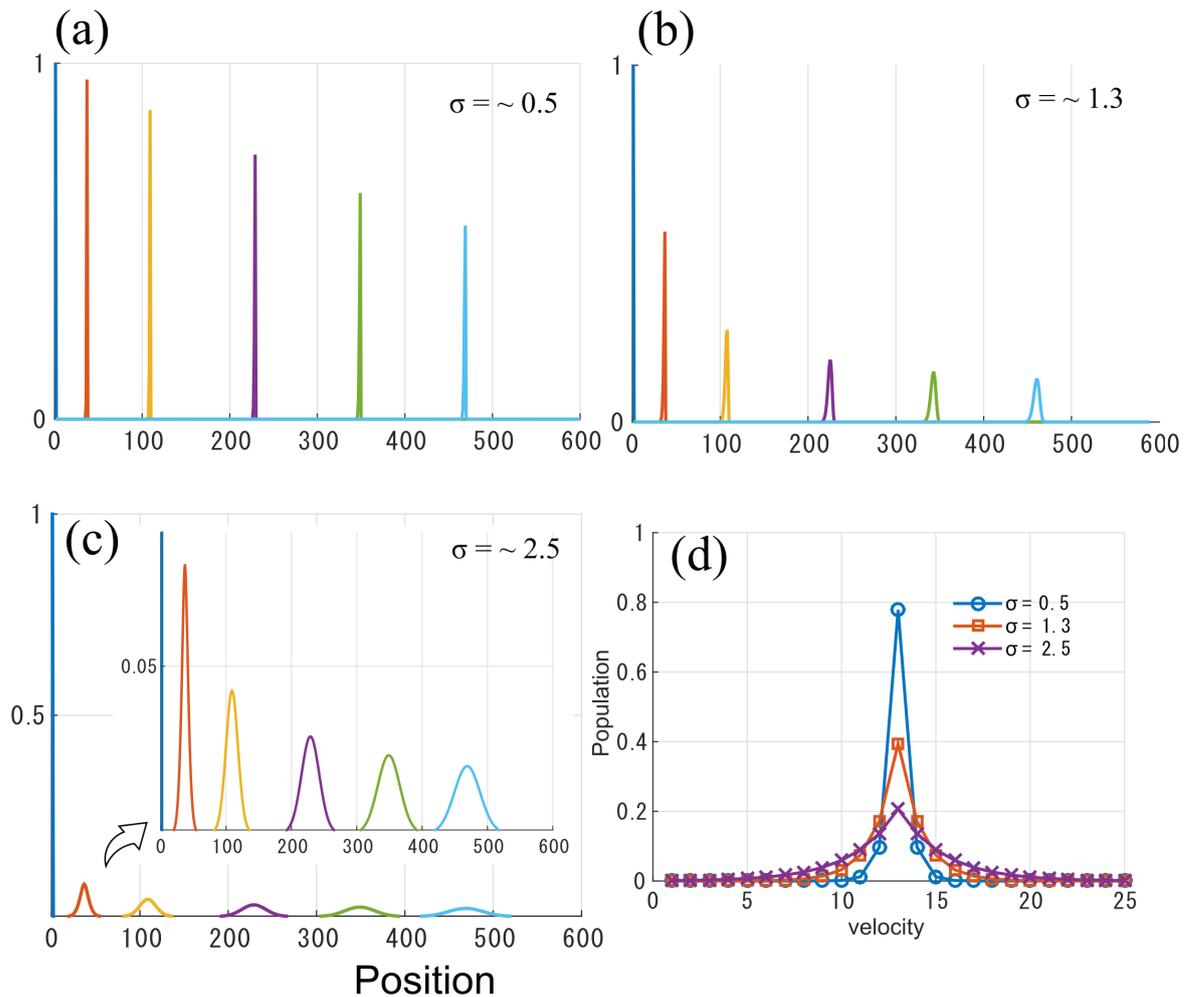


Fig.2.4 電荷キャリアの輸送と分散 (a) $\sigma=0.5$ (b) $\sigma=1.3$ (c) $\sigma=2.5$ (d)=平均ドリフト速度の分散

Fig.2.4 に示す動きをするキャリアを先の Fig.2.3 に分散条件を加えた、光電流の時間変化を Fig.2.5 に示した。

分散を含めたものの、光電流が消失する時間、つまり全ての電荷が対向電極

へと到達する時間においてのみ、分散の影響が現れており、丸みを帯びるような形状になったが、ほかの領域においては線形の傾向を示したままであった。

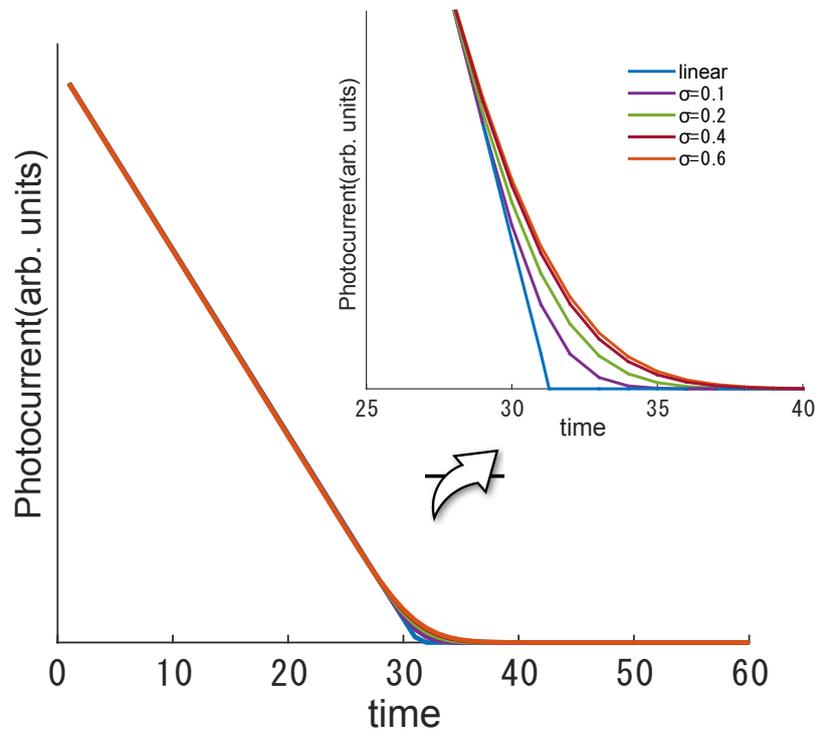


Fig.2.5 線形の減衰である式 2.1 に則る光電流波形に分散の影響を付加した光電流波形。ここでは、一方のキャリアのみを示した。

電荷キャリアの再結合

次に、電荷同士による再結合に関する影響を検討する。電子—正孔の再結合による電荷密度の時間変化はそれぞれの電子密度と正孔密度に比例する。

$$\frac{dn_h}{dt} = \frac{dn_e}{dt} = -Rn_hn_e \quad (2.8)$$

ここで R は再結合係数、 n_h が正孔密度、 n_e が電子密度である。

シミュレーションによって再結合を再現するために、実際には1ステップごとに同じサイト中の電子、正孔がある再結合確率とそれらの密度に従って再結合し、減衰する条件をシミュレーションステップに含めた。

具体的には、数値シミュレーションプロセスの (2) と (3) の項の間に以下の

項目を追加することで表現した。

- (2.5) サイト内の正孔および、電子の密度と再結合確率によって、消失するキャリアの数を計算し、その減少分をそれぞれのサイト内キャリア数に反映させる。

つまり、上の工程は

$$n_h(i, t) = n_h(i, t) - Rn_h(i, t)n_e(i, t) - \beta n_h(i, t) \quad (2.9)$$

であり、 β は深いトラップへの捕獲確率、 R が再結合係数である。

この導入によるシミュレーション結果は線形に減っていく Fig.2.3 の形状とは大きく異なり、Fig.2.6 のような波形となり、再結合による速い減衰の影響が非常に大きく現れることが分かった。

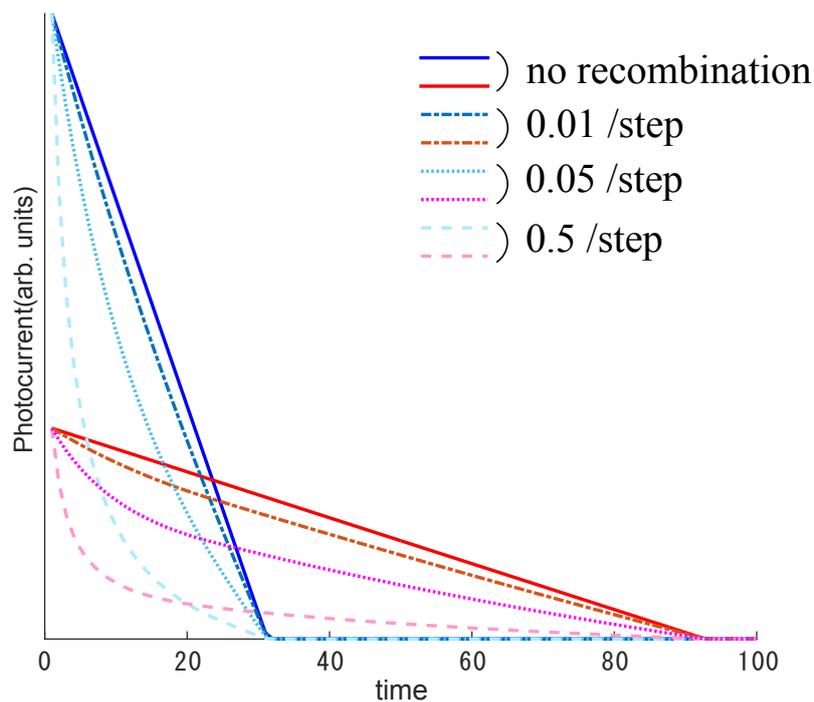


Fig.2.6 線形の減衰である式 2.1 に再結合による影響を付加した光電流波形

この形状を表現する関数は、指数関数でもべき乗関数でもなく、現在、最適なフィッティング関数の構築はできていないため、数値解析的なアプローチで易動度を推定することとした。

このシミュレーションにおいては、電極からの注入はないものとして想定し、ドリフトしているキャリアは光による励起電荷キャリアのみであると仮定する。そのため、最初期における電子と正孔は同量であるはずである。ただ、界面準位や吸着酸素等の影響による電荷の極に対する捕捉確率の違う局在準位を考慮する。ここでは、簡単のため、即座にトラップに捕捉されることを想定した初期キャリア量の比率を変化させるパラメータを設けた。

また伝導パスにおいては1次元伝導モデルを基に検討したが、再結合確率に関してはキャリア密度が再結合に大きく関与するため、両キャリアにおいて深さ方向への拡散 ($\propto \sqrt{t}$) 考慮して再結合確率を計算した。

2.4 結論

本章では有機半導体において非常に重要な易動度異方性を測定するための新規TOF測定法を提唱し、そのモデルについて述べた。

提唱した易動度測定法は、電荷輸送を数値シミュレーション解析によるアプローチで行う手法の一つであり、一次元伝導モデルを仮定して、その中をある平均速度でキャリアがドリフトしながら、その際の再結合や易動度の分散をを同時に考慮した。

シミュレーションプロセスは以下の通りである。

- (1) 電極間の伝導パスを i 個に分割し各電荷のサイトを仮定する。
- (2) 全サイトに均一にキャリア密度を誘起させる。(光励起)
- (3) サイト内の正孔および、電子の密度と再結合確率によって、消失するキャリアの数を計算し、その減少分をそれぞれのサイト内キャリア数に反映させる。(再結合)
- (4) ある時間 t_0 において、サイト i のキャリアが電荷キャリア易動度に対応する分布をもった平均速度に則り各キャリア量が電場に沿ってドリフトする。それを全てのサイトにて行い、次の時間 t_1 におけるキャリアの分布を計算する。(電荷ドリフト)
- (5) キャリア移動前 t_0 と移動後の t_1 におけるキャリアの分布を比較して、各サイ

トごとに電流値を計算し、足し合わせて t_0 から t_1 の間に流れた総電流を計算する。

(6) (3)-(5) の工程を測定時間に相当する決められた回数分繰り返し行う。

このシミュレーションと実測値とのフィッティングし、そのフィッティングパラメータより易動度の概算を行う測定法となる。

第3章

ペリレン単結晶の易動度異方性

3.1 序論

3.1.1 ペリレンの研究背景

ペリレンは有機半導体の研究における最初期から注目されてきている物質の一つである。これは縮合多環芳香族の一種であり、初の電荷移動錯体にも使用されている。また、ペリレンは誘導体が多く、半導体材料として研究されている [51, 133–135]。

ペリレン単結晶の電気物性に関する研究は 1980 年代に N. Karl らによって丁寧に検討されている [93, 136, 137]。彼らは、帯域熔融法によって高純度に精製した試料を用いて、Bridgman 法で大きな単結晶を成長させた。TOF 法で易動度測定を行いたかったため、プレート状の結晶である必要があった。そのため、成長させた単結晶を任意の面方位に切り出して成形し、その方位における易動度を測定することで異方性とその温度依存性を評価した。これは、ペリレンの異方性評価と電子伝導が低温においてバンド伝導であることを示した研究で、非常に素晴らしい仕事であり、現在の有機半導体の電気伝導機構に関する論文で多く引用されている (Fig.3.1)。

しかし一方で、同じようにキャリア易動度を評価するためには非常に大きな単結晶を積極的に成長させる必要がある。これは非常に困難な仕事であり、同様の検討を慎重に行った例は数少ない。

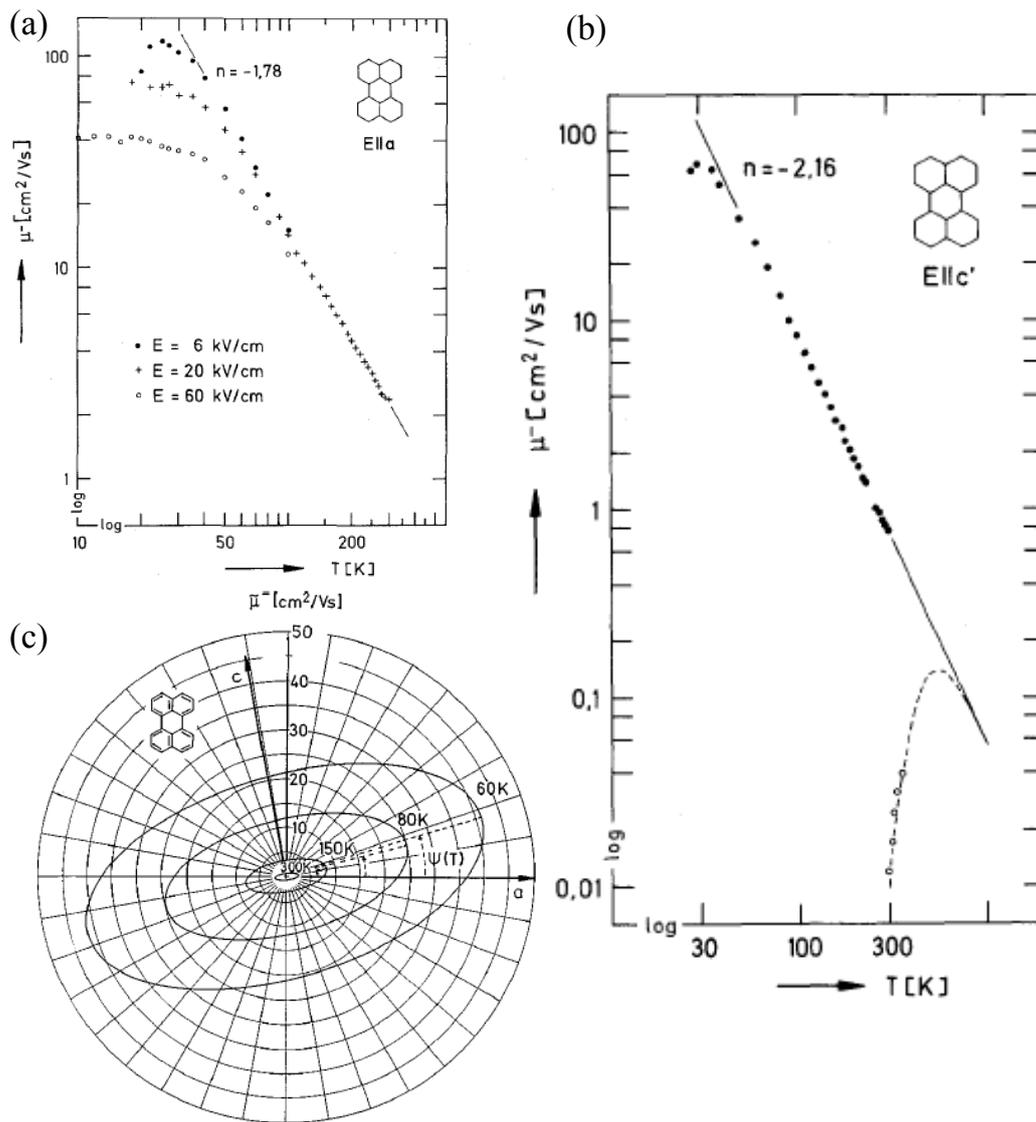


Fig.3.1 (a) a 軸方向の電子易動度温度依存性、(b) c' 軸方向の電子及び正孔易動度の温度依存性 [138]、(c) ペリレンの電子易動度異方性 [137]

ペリレンは次節で述べるように、薄片状結晶として析出しやすい材料の一つである。

そこでその特性を活かし、第2章で提唱した新規過渡光電流測定法を、薄片状ペリレン単結晶に対して適用し、易動度の異方性を評価し、先行研究との比較をすることで新規測定法の妥当性の検討を試みた。

3.1.2 ペリレンの特徴

ペリレンは、分子量 253.32、融点が 273 °C である。また、ペリレンのブラベ格子は単斜晶系である。c 軸は ab 面に対して角度 β をとる方向にであり、ab 面に垂直な軸を c' 軸と呼び、空間群は $P2/c$ である [139]。

結晶形には α 型と β 型の二種類の構造が確認されている。 α 型は単位胞に 4 つの分子を含み、分子が 2 つずつ平行に並んでいる (Fig.3.2(a))。つまり、単位胞中に 2 つの二量体が配置され、それらがヘリングボーン型で充填されて結晶を構成している。格子定数は $a=11.35 \text{ \AA}$, $b=10.87 \text{ \AA}$, $c=10.31 \text{ \AA}$, $\beta=100.8^\circ$ である。一方で、 β 型は単位胞が 2 つの分子で構成されている結晶構造であり (Fig.3.2(b))、格子定数は $a=11.27 \text{ \AA}$, $b=5.88 \text{ \AA}$, $c=9.65 \text{ \AA}$, $\beta=92.1^\circ$ である [139]。

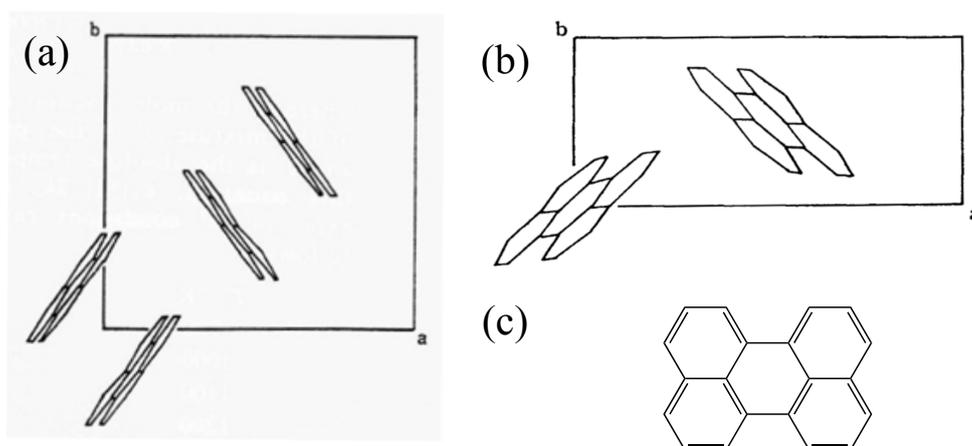
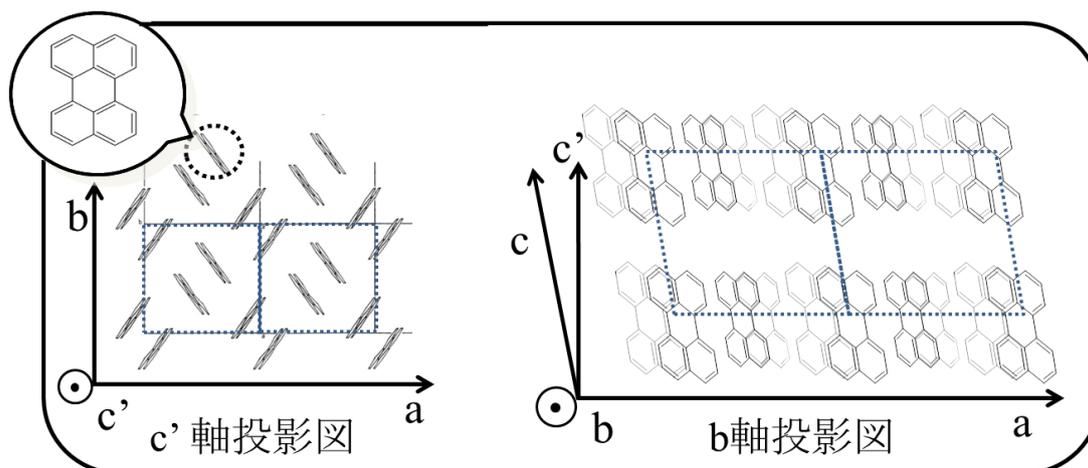


Fig.3.2 (a) α -ペリレンの単位格子 (b) β -ペリレンの単位格子 [139](c) ペリレン分子構造

また、Fig.3.3 が α ペリレン結晶構造概略の c' 軸投影図と b 軸投影図である。ここで示されるように、ab 面方向には π 電子によるスタックや四重極モーメントによる相互作用が働き、成長が進みやすい。それに比べて c' 方向には分子間相互作用が少なく、反応速度が低い。そのため、昇華結晶は c' 方向を厚み方向とする薄片に成長し易いのである。

Fig.3.3 α ペリレンの結晶構造 [139](a) c' 軸投影図 (b) b 軸投影図

3.2 実験

3.2.1 試料

測定試料は東京化成工業株式会社より購入したペリレンを精製して用いた。精製は1.2.4.4の帯域熔融法を行い、そこで得た試料をさらに1.2.4.5の昇華精製法を試みた。

3.2.1.1 精製

帯域熔融法

帯域熔融法では $\phi 12$ のガラス管にAr雰囲気下で熔融させたペリレンを流し込み、それを上下に動かすことで精製を行った。

まず、Acetoneと純水で洗浄したパイレックスガラスを用いて、ゾーンメルティング用精製管を作り、その中に購入したPeryleneを入れてAr雰囲気において封じ切った。それを熔融させ、細い精製管の中に流し込んだ。流し込んだ試料は再度、液体状態になるまで加熱してから、熔融状態のままゾーンヒーターの中へ投入した。熔融しながら、部分熔融させなければ、膨張によりガラスでできた精製管が破損することがあるからである。

ゾーンヒーターは、ガラス管にニクロム線を50 mm 間隔で巻きつけたもの

で、そのガラス管の中に精製管を挿入し、熔融させた。精製容器は回転させながら 50 mm / h の速度で引き上げられ、一時間後に初期位置である 50 mm 下がり 1 時間前に引き上げ始める位置まで戻る仕組みになっている。

これにより、試料の不純物は精製管の端に運搬され、溜めこまれていくことになる。

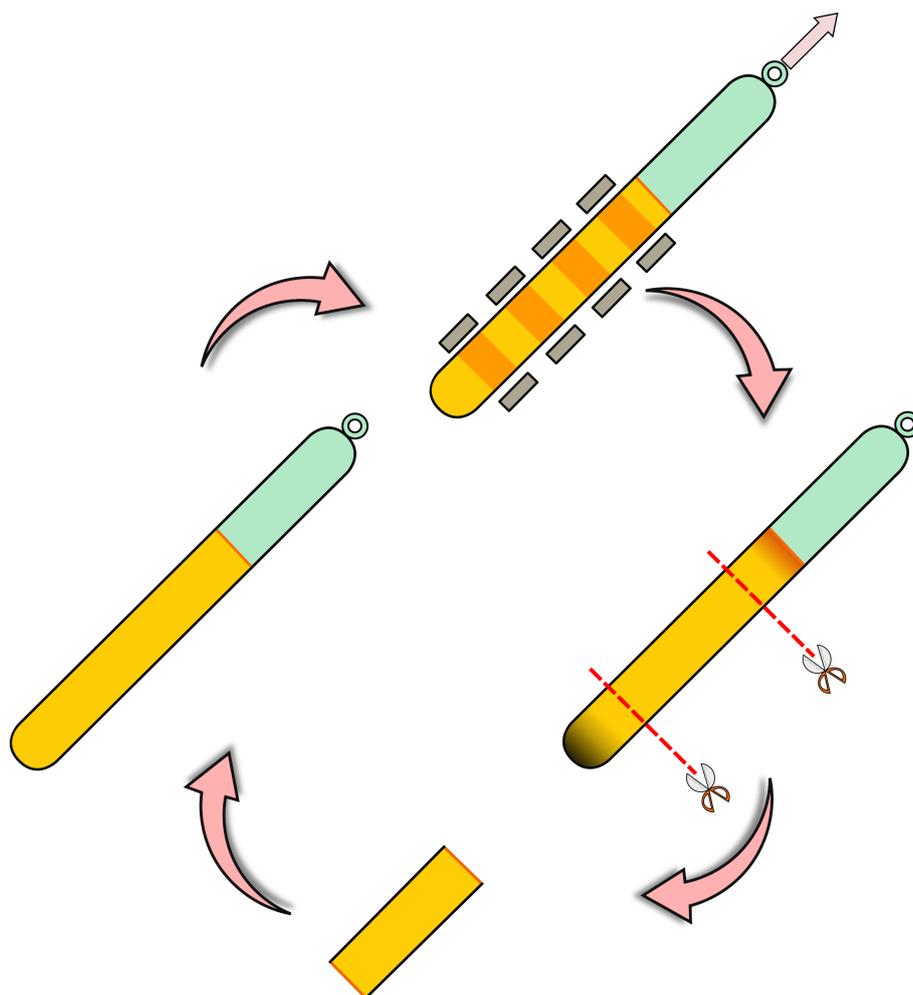


Fig.3.4 ゾーンメルティング法

昇華精製法

昇華精製で結晶成長を行う場合、基本的には α 型が成長しやすく、ほとんどが α 型で析出する。しかし、条件によっては稀に β 型の結晶が生じることがある。

ただし、 α 型と β 型ペリレンでは吸収スペクトル、蛍光スペクトルが異なり

区別することは難しくはない。Fig.3.5 にペリレンの α 型と β 型の単結晶の蛍光スペクトルを示した。

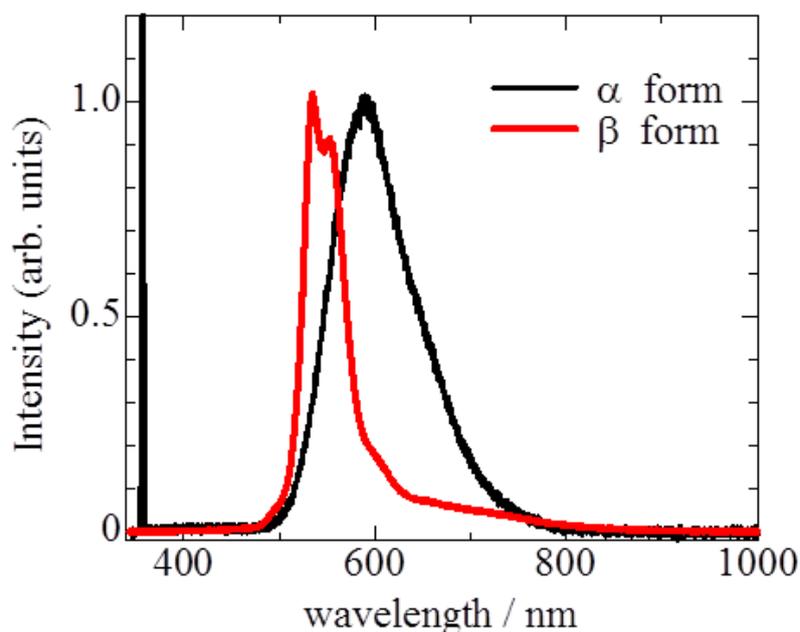


Fig.3.5 ペリレン単結晶の蛍光スペクトル

ここでは、 N_2 ガスフロー条件下において昇華精製と共に結晶成長を行った。

予め精製する試料を 100-500 mg 程度を中に入れた $\phi 26$ のガラス管を $\phi 40$ の銅管に挿入し、ニクロム線ヒーターで試料が置いてある部位を銅管の外から加熱して、昇華させる。銅管の全長はおよそ 590 mm でフローガス入口からおよそ 70 mm の位置から 100 mm 程度の長さに渡りヒーターが設置されている。その後ろには加熱部はなく、自然にできる温度勾配を使用するような構造である。成長、及び精製中は銅管を断熱のために、上下共にレンガで覆って行った。

N_2 ガスフローの場合、真空度は 300Pa 程度から大気圧まで、バルブの開閉具合、ポンプの使用の有無によって変化させることが可能であった。フローレートは 20- 80 mL/min. 程度であった。ペリレンを昇華する際は 190-210°C で加熱して昇華させた。

本研究において、 β 型単結晶の析出を多く確認した際の条件を記す。圧力は減圧せずに大気圧下で昇華を行い、 N_2 のガスフローを流量 60mL/min で、昇

華用のヒーター温度は 210°C, 成長時間は 90 時間であった。ただし、詳細な条件は分かっていない。

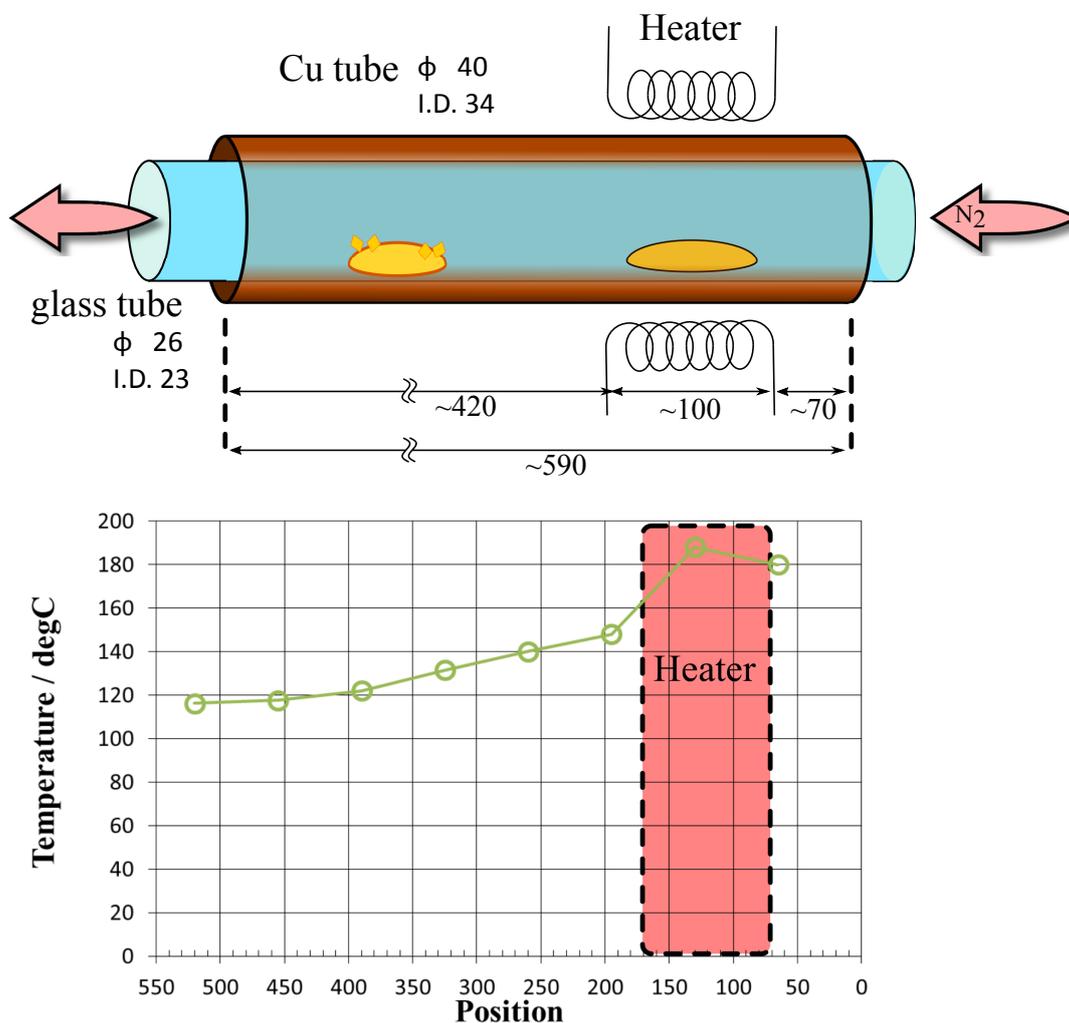


Fig.3.6 昇華精製概略図

3.2.2 過渡光電流測定

3.2.2.1 試料

昇華精製で成長した α -ペリレン単結晶を試料として用いた。偏光顕微鏡像において、試料の回転に伴い一様に明暗が変化することより単結晶である事を確認した。Fig.3.7 に偏光顕微鏡像にて均一に真暗になる様子を示した。

単結晶性を確認した試料を用い、易動度の異方性を測定した。ただし、厚み

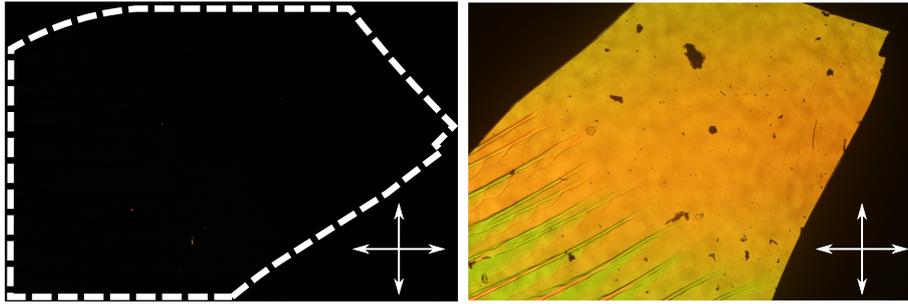


Fig.3.7 ペリレン単結晶の偏光顕微鏡像

方向、及び横方向 TOF 法はそれぞれ電場印加の仕方が異なるため、測定時の試料の状況が異なる。

以下にそれぞれの試料構造を示す。

厚み方向 TOF 法

厚み方向のキャリア移動を観測する際、試料の厚さはキャリアの飛行距離であり、またさらには電場の大きさを決める長さにもなるため、易動度算出には重要な値となる。

ここでは結晶の厚さは、触針型表面形状測定器 (Dektak³, Veeco instruments Inc.)、及び顕微鏡により単結晶を横方向より観測して厚さを計測した。厚さ方向を測定した際の顕微鏡像を Fig.3.8 に示した。

TOF 測定において、単結晶に電場を印加するためのサンプルホルダーを製作し、それにより厚さを測定した結晶を固定し電場を印加した。厚み方向における試料ホルダーは Fig.3.9 の通りである。アクリル板に ITO コートされたガラス基板を接着したものを二枚作成した。ITO 電極からの電荷注入の防止、電極同士の接触を防ぐために、両 ITO 上にはおよそ 10 μm の PET フィルムを接着した。アクリルのホルダーとビスをガイドに 2 枚の ITO 電極を重ね、バネ定数の小さいバネを用いて固定し、試料へと電場を印加出来る構造とした。入射光側のアクリルには照射光が通過するための穴をあけた。

このようなホルダーを用いて単結晶を測定する場合の注意点は、ホルダーのアクリルが厚すぎる、大きすぎる等によるホルダーの自重により、もしくはホルダーを固定するバネの反発が強すぎて強く挟みすぎて破壊してしまう点であ

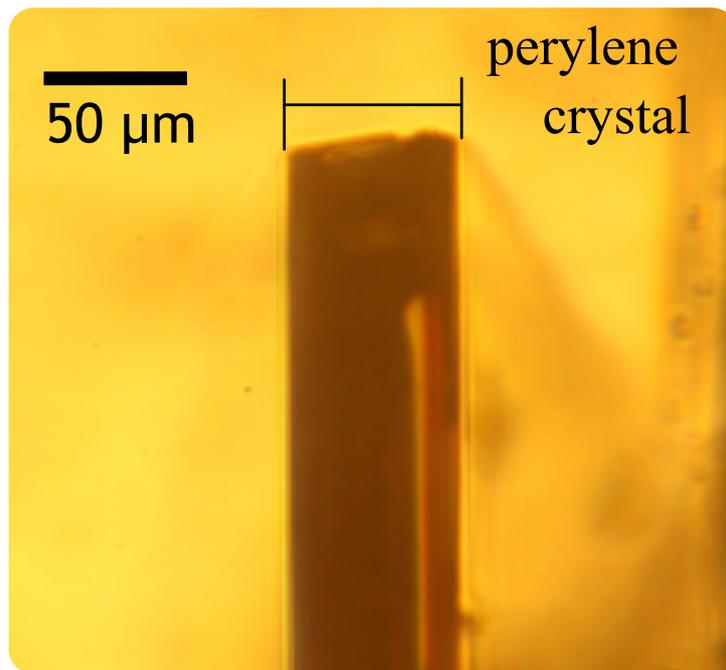


Fig.3.8 横方向から見たペリレン単結晶拡大像

り、これらについては細心の注意を払う必要である。

横方向 TOF 法

一方、横方向では電場方向が異なるため、上記のホルダーはそのまま使用できない。横方向 TOF 法では電場を印加出来る構造を持った基板上に試料であるペリレン単結晶を乗せることによって、試料の面内方向に電場を印加する構造を用いた。

ガラス基板上に、アルミニウム電極をマスクを用いて真空蒸着し、その上に放電、電荷注入を防ぐ絶縁層を作製した。電場印加用基板の概略を Fig.3.10 に示した。電極間のギャップは、幅はおよそ 10mm で、電極間距離が 150μm であった。また、電極上に塗付した絶縁層には、フッ素系アモルファス樹脂である CYTOP(CTX-809A:CT-Solv180=1:1, 旭硝子) を使用し、スピンコート法で成膜した。膜厚は、濃度と成膜時の回転数との関係を触針型表面形状測定器から計測し (Fig. 3.11)、700-900 nm 程度と推定した。

作成した電極付き基板に単結晶試料を置き、厚さ方向 TOF 試料同様、非常に弱いスプリングを用いて軽く押しつけるようにして固定し、電場を印加し

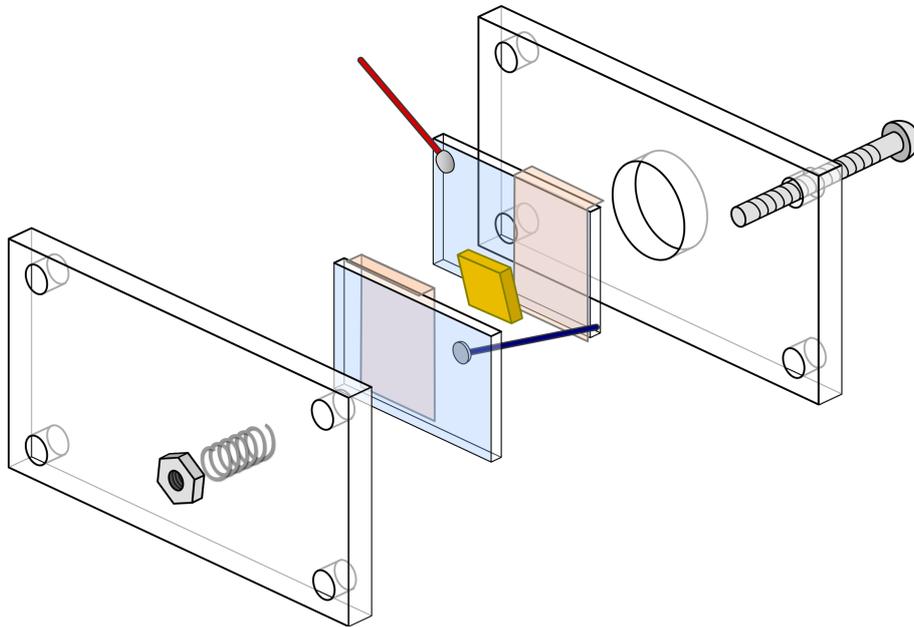


Fig.3.9 厚さ方向 TOF 測定用試料ホルダー

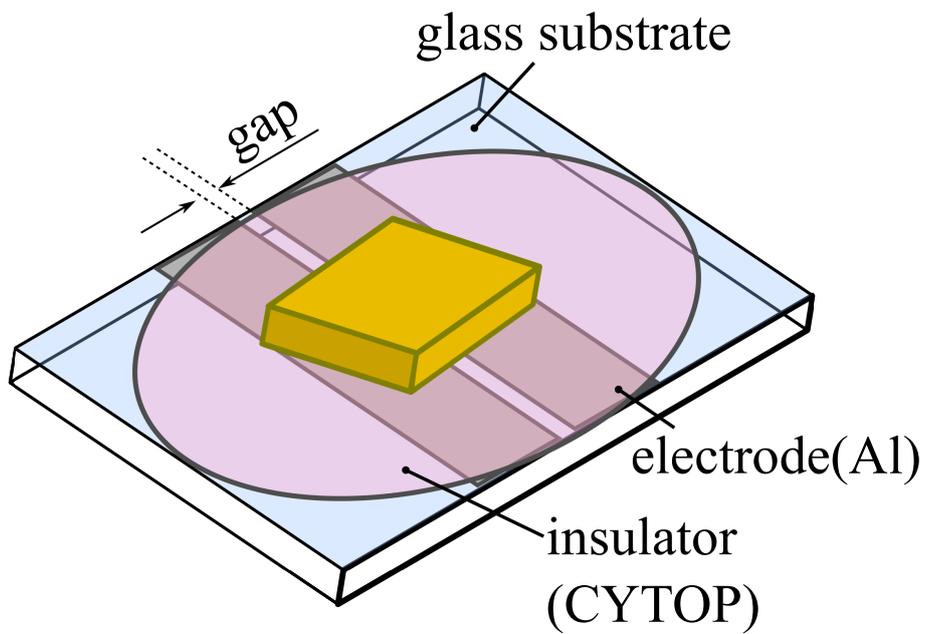


Fig.3.10 横方向 TOF 測定用試料

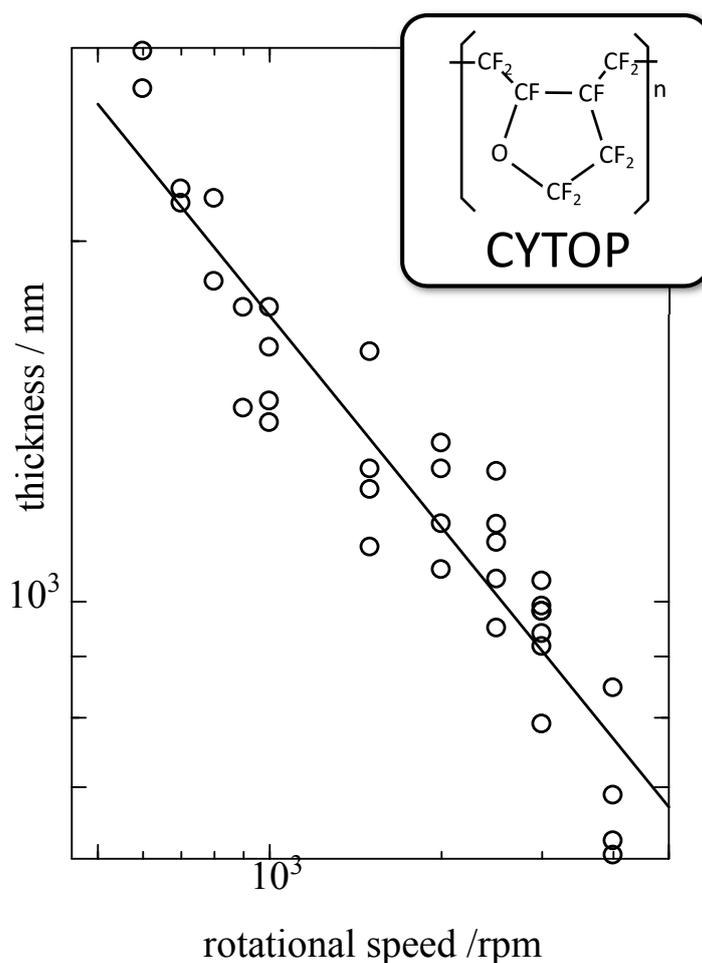


Fig.3.11 スピンコートにおける CYTOP 膜厚の回転数依存性

た。薄片状単結晶は非常に脆く、崩れやすいため、試料自体の取り扱いも非常に慎重に行わなければならない。先端を鋭利にした針とその静電作用を用いたり、非常に薄い紙を用いてすくうなどして測定位置へと運んだ。運びやすく、且つ試料へのストレスの少ない手法を採用することは重要である。

3.2.2.2 測定系

ここでは、使用した TOF 法のシステムについての説明と共に今後、TOF 法またはそれに類する測定を行う際に気を付けるべき、本研究を通じて気付いたことを簡単に述べる。

まず、TOF 測定における光学および電気システムの概略を Fig.3.12 に示

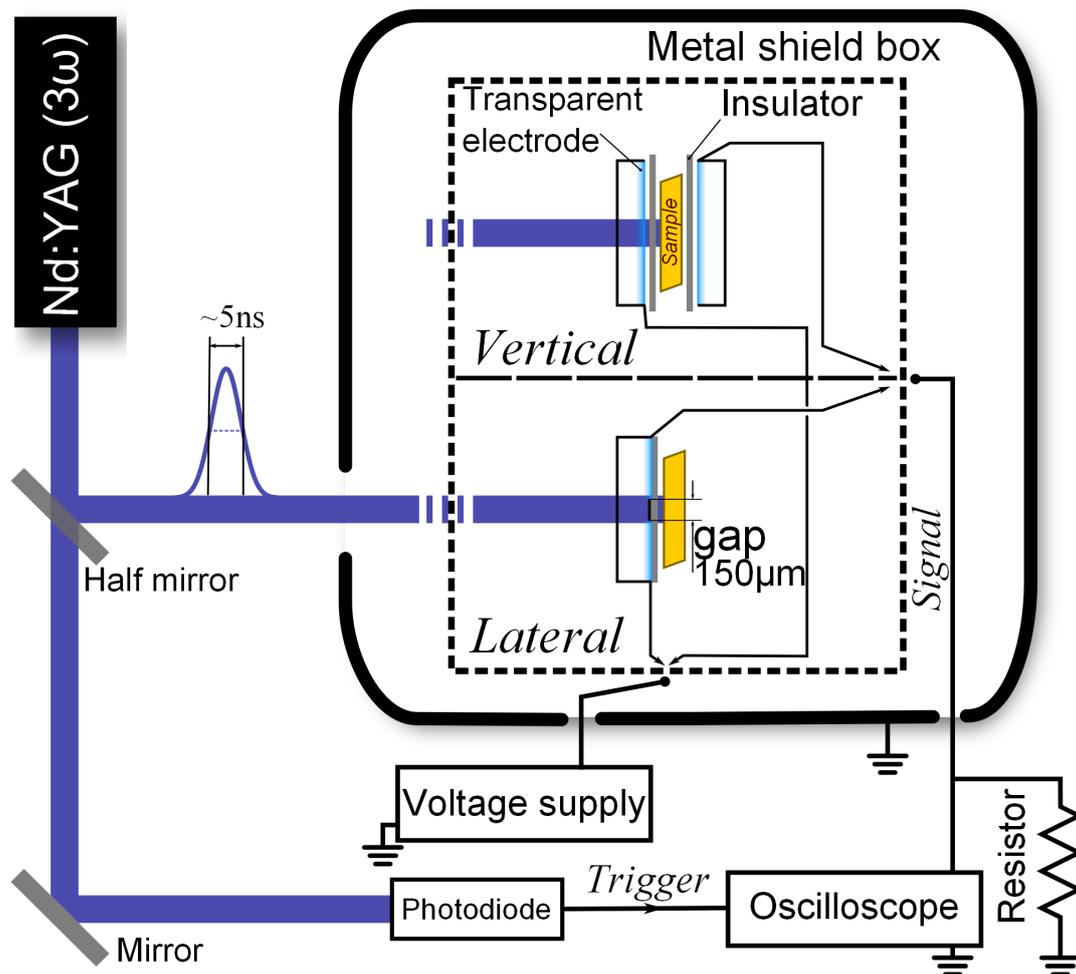


Fig.3.12 TOF 測定光学系

す。本研究における厚み方向及び横方向 TOF 測定においては、光学および電気システムの大きな違いはとくにはない。Fig.3.12 のシールドボックスの中の上図が厚み方向測定用サンプル、下図が横方向測定用サンプルであり、試料周りの構造を変えるだけで、測定光学系を変えることなく異方性を測定することが出来る点は利点の一つとなるだろう。

本試料、ペリレン単結晶に対する励起光として Nd:YAG パルスレーザーの 3 倍波、355 nm を使用した。(Nd:YAG; BM-5000 シリーズ, パルス幅:~6 ns, 繰返し周波数:10 Hz, B. M. Industries または Surelite II , ~5 ns, 10 Hz, Continuum Inc., または DTL-375QT, ~5 ns, 10-1000 Hz, Laser Export

Co., Ltd.)

Fig.3.13 に示す固体におけるペリレンの吸収スペクトルのとおり、ペリレン単結晶が 355 nm の光を吸収できることがわかる。一般的な厚み方向 TOF 法において重要となる点の一つとして、試料の吸収が十分大きい波長で励起する点があることから、上記のレーザーを励起光として用いた。

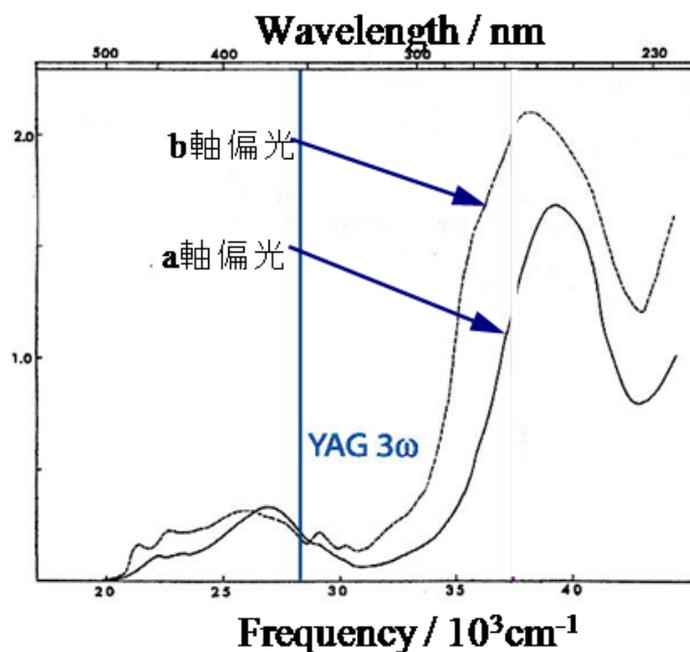


Fig.3.13 固体状態におけるペリレンの吸収スペクトル [139]

励起光として用いたパルス光は、ハーフミラーで試料側でないもう一方のパスへと導き、光電流を測定するオシロスコープのトリガー信号とするための Si の pin フォトダイオードへ照射した。この励起光が試料に照射される際に、試料に直流電源によって電場が印加され、照射と同時に電場の大きさに応じた光電流が生じる。その光電流信号をオシロスコープによって観測した。

光電流は電圧に変換して観測するが、その際の回路の総抵抗値を決めるための抵抗器をオシロスコープに並列に接続した。この並列抵抗を大きくすれば、回路の抵抗値は大きくなり、観測される光電流信号は大きくなる。どうしても観測できない量の電流値であるような場合、抵抗値を大きくして信号を観測するなど用いる。しかし一方で、1.4.1.1 似て述べたように抵抗値を上げると回

路の時定数は上昇し、高速な応答が出来なくなる。つまり、抵抗を高くしていくと光電流の立ち上がりが遅くなっていき、厚み方向 TOF 測定において観測すべき値であるトランジット時間に重なってしまい、本来の時間を判別することが出来なくなってしまふ。Fig.3.14 に、ペリレン単結晶に 800V を印加して厚み方向 TOF 測定を行った際のオシロスコープ 1M Ω で並列抵抗を 100-1.7 k Ω まで変化させた時の光電流波形の変化を示した。このように抵抗値の増加は光電流の波形に大きく関係していることがわかる。移動度の高い有機半導体

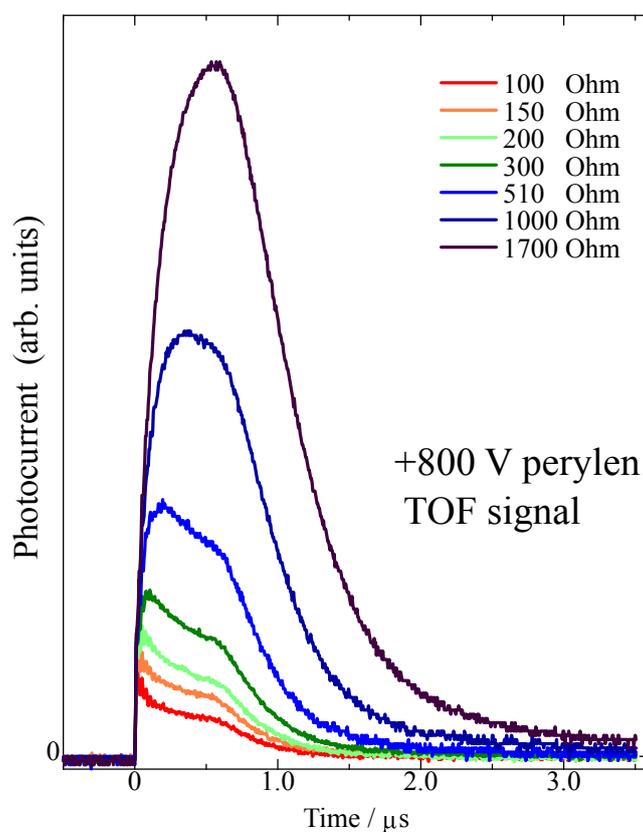


Fig.3.14 時定数と光電流波形の関係

は、多く研究されており、今後それらのような材料を扱うことは十分起こりえるだろう。そのような高移動度材料の測定に際して、この回路時定数は一つの重要な要素となる。TOF 測定における回路の時定数は、主に回路中の抵抗とケーブルに付随する浮遊容量によって決まるため、回路の抵抗値を低くし、出来るだけ短い回路で測定することが時定数を低くすることとなる。

使用したオシロスコープは主に Rohde & Schwarz 製の RTM1054 で帯域は

500MHz, サンプリング周波数は5 GSa/sであった。オシロスコープの帯域とサンプリング周波数も光電流の検出応答に影響を及ぼすため、高速応答が求められる時にはこちらも慎重に選ぶ必要がある。

時定数を変えるための末端の抵抗は上記の目的で使用されるが、その際にインピーダンスの不整合が生じるうる。これによる信号の反射が電流信号に重畳する事があり、光信号波形のを歪めて判断を困難にすることがある。ケーブルの長さやインピーダンスマッチングに気を付けて、反射波の時間や大きさを調節することも大切である。

試料への電圧の印加は、直流電源 (BOP1000m, KEPCO Inc. または C665, Hamamatsu Photonics K. K.) により印加した。また、測定したいキャリアの極性に依じて、適切な方向の電場を印加した。ただし、厚い試料に電場をかける場合、電場を大きくするために電圧としては高圧になっていく。高電圧を扱う装置は概して、バナナ端子などの抜けやすいコネクタになっており、外部の電磁ノイズの影響を受けやすい。極めて慎重に作業を行う前提でシールドケーブルを使えるような状況にするか、低電圧で有効な電場がかかるような試料を用いるかを選択しなければならない。

また、高電圧を使用する場合、自らの安全の次に気をつけなければならないことは、装置及び試料の破損である。薄膜などが均一性に欠いていれば、局所的に強い電場がかかり絶縁破壊を起こす可能性がある。試料に関しては破損や炭化を起こし、測定不能になり、さらに過電圧を精密装置に急激にかけて、破壊する可能性もある。これらのことを念頭に置き、高電圧を扱う際はいつもよりさらなる慎重な作業を心掛けなければならない。厚さ方向の測定の場合、両面共に透明電極を採用したため入射の向きはないが、横方向の TOF 法の場合は電極側から光を照射してキャリアを励起した。

試料の状態や、印加電場の大きさによってわずかな光電流を観測しなければならないことがある。高速応答が必要である時には、抵抗を上げることができないため外部からのノイズを出来るだけ遮蔽し、S/N 比を向上させることは非常に大切な事となる。

測定試料は、レーザーの入射口にだけ小さな穴が開いているアルミ製のシー

ルドボックスにいれ、出来る限りノイズを減らすようにした。シールドボックスは中に試料を入れるために蓋と容器とに分かれるが、そのせいで測定時に蓋と容器との接点が上手く接触しておらず、よい遮蔽効果にならないことはしばしばあった。こうした細かい事も気にかけて測定を行うとよい。

このような外部から入ってくるノイズには、各種発生源があり、励起光に用いるレーザーの発振ノイズを同時に検出してしまうこともよくある。位置関係、距離、装置自体の遮蔽能などに依存するが、レーザーの Q-スイッチの高電圧がとても大きなノイズ源となり、シールドボックスで除去できずに検出してしまうこともある。その際には距離を遠くすることや、レーザーの設置位置を離して測定位置との向きを変える事で改善することがある。シールドケーブルを使用しているコネクタ部分からはノイズが侵入してくる。そこを重点的にシールドしたり、接地に気を付けることで改善されることがある。

これらのような大きなノイズの私の経験した原因となるものとしては例えば、レーザー、レーザーの電源及びその配線、各種 AC アダプタ、ディスプレイ本体などがあったためこれらには気を付けるべきである。また、電源ケーブルを伝って回路内に侵入してくることもあった。受信していそうな箇所や、漏れ入ってきていそうな場所等に接地したアルミ箔を巻きつけて、ノイズの様子をみると良くなることは多々あり、要因となる個所の探索にはオシロスコープとプローブに共に非常に多用した。他にはケーブル同士の重なり、絡み合いなどは測定時には極力避けるべきである。シールドケーブルであってもその重なりを由来とするノイズも存在するためである。微小な光電流を測定する際には、多くのノイズ源を意識して、侵入に気を遣うことが大事である。

光電流測定後の状況について、本測定システムにおいては電荷注入を防ぐために試料と電極との間に絶縁体を挟んでいる。このため、一度光電流を観測した後には電荷の蓄積が発生していることがある。これを解消するためには、緩和の時間を開けて測定する、もしくは無電場下においてキャリアを光励起し、溜まっていたキャリアとの再結合によって解消するかを行うことが望ましい。

3.3 結果と考察

3.3.1 厚み方向 TOF 法

昇華結晶で得られた α -ペリレン単結晶の正孔および電子による光電流を Fig.3.15 と Fig.3.16 に示した。それぞれの図中に示した矢印の位置が、トランジット時間に相当する屈曲点である。このトランジット時間が電場に従い、変化していることが見てわかる。

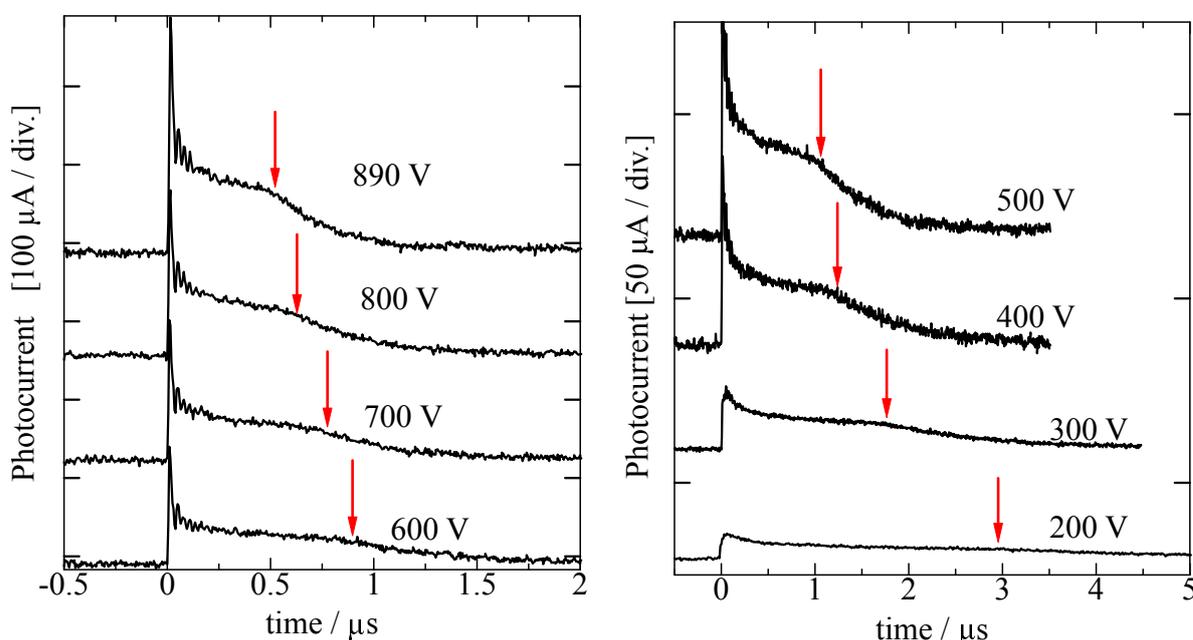


Fig.3.15 厚み方向 TOF 法における正孔の過渡光電流波形

屈曲点がわかりやすい信号であれば、そのままの形状で推定できる。ただし、分散が大きかったり、信号が小さかったりする場合は判断が付きづらい。そのため、ここでは Scher, Montroll による、光電流軸および時間軸を対数スケールにして屈曲点を検討する手法を用いた [80]。

これはアモルファス無機半導体のホッピング伝導の理論から裏付けられており、電流と分散性、トランジット時間との間に以下の関係があることを用いて

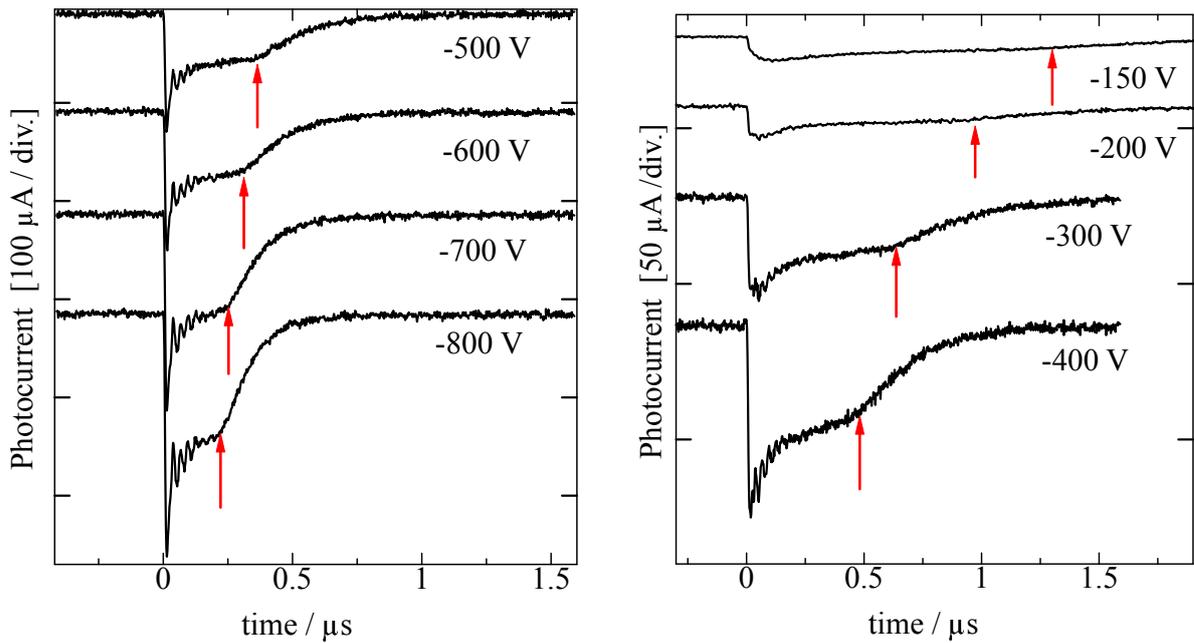


Fig.3.16 厚み方向 TOF 法における電子の過渡光電流波形

いる。

$$I(t) \propto t^{-(1-\alpha)} \quad (t < t_{tr}) \quad (3.1)$$

$$I(t) \propto t^{-(1+\alpha)} \quad (t > t_{tr}) \quad (3.2)$$

ここで、 $I(t)$ が光電流、 t_{tr} がトランジット時間であり、 α は非分散性を表すパラメータで $0 < \alpha < 1$ の範囲であり、小さいほど分散的である。

Fig.3.15 及び 3.16 の低電圧における波形を Scher-Montroll の理論に基づき両対数プロットにて確認してみるとそれぞれが、式 3.1,3.2 とよい一致をしていることがわかる (Fig.3.17)。

このように得られたトランジット時間と、結晶厚、電圧より、式 1.28 の関係を Fig3.18 に示した。式の通り非常によく線系性が得られ、その傾きより平均易動度は電子が 0.33 、正孔が $0.12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であると推定した。これは、先行研究と比べて同程度もしくはすこし小さい程度の値であった (Table3.3.1)。[138,140]

Fig.3.18 ではほぼ線形的な傾向から平均易動度を算出したが、易動度の電場による依存性を Fig.3.19 のように見ると、正孔易動度には Poole-Frenkel 効果

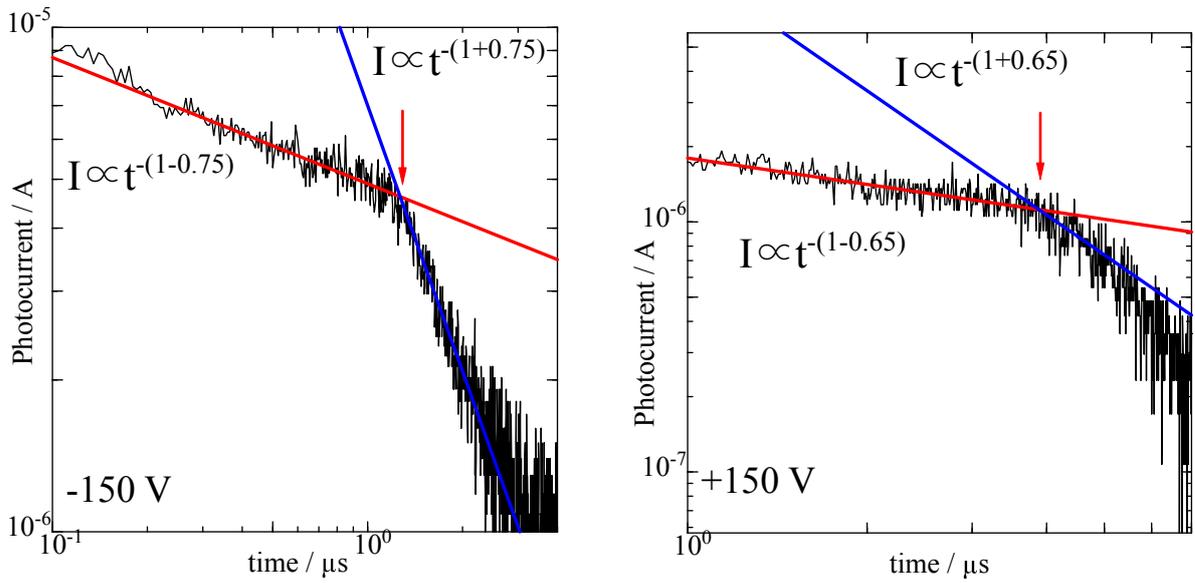


Fig.3.17 Scher-Montroll の理論と光電流の相間 (a) 印加電圧 +150 V (b)-150 V

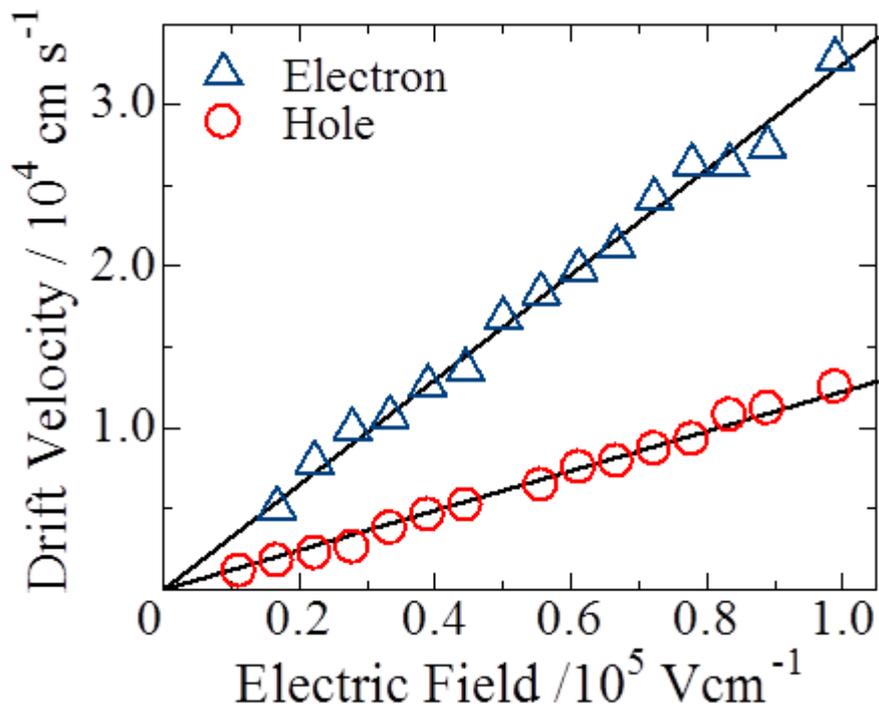


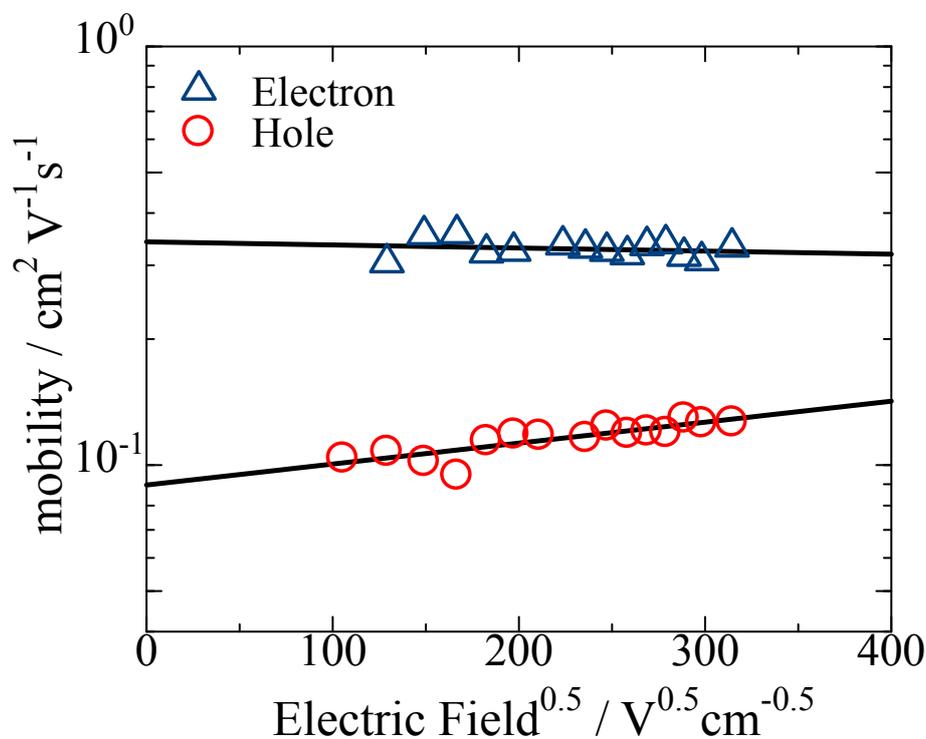
Fig.3.18 厚み方向 TOF 法による c' 方向の平均ドリフト速度の電場依存性

Table 3.1 室温における α -ペリレン結晶 c' 方向の電荷キャリア易動度

Author	electron/ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	hole/ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	method
N. Karl(1985) [138]	0.78	–	TOF
M. Kotani(2006) [140]	0.27	0.12	TOF
本研究	0.33	0.12	TOF

に則した電場活性の傾向がごくわずかにみられた。一方で電子易動度にはそれがなく殆ど一定であった。

正孔の場合には電場によってアシストされるようなエネルギーレベルのトラップが多く存在し、電子に対してはほとんどない、もしくは非常に深く脱出時間が観測時間にならないようなトラップが支配的であることが考えられる。先行研究においては、電子及び正孔易動度の温度依存性がそれぞれ大きく異なっていることが言及されており [138, 140]、伝導機構が異なることは提唱されている。電場依存性の差異もこれを補強するものと考えられる。

Fig.3.19 厚み方向 TOF 法による c' 方向のキャリア易動度の電場依存性

3.3.2 横方向 TOF 法

次に第2章で提唱した全面照射における電荷キャリア易動度測定法をこの α -ペリレン単結晶に用いて面内方向、ab面内における易動度測定を行った。全面照射による光電流は2章で述べたように、式2.1に則るような線形での減衰は見せず大きく異なる信号波形となっていることを確認した。

400Vを印加した際に得られた光電流信号に第2章において提案した横方向TOFシミュレーションを行い、フィッティングを行った。その時の実測結果とフィッティング結果をFig.3.20に示した。破線が各キャリアによる光電流信号で、赤が速いキャリア、青が遅いキャリアである。それらの総和を緑の実線で示した。また、黒の実線が実際の実験で得られた値である。このように実際得られた光電流の波形とシミュレーションによる波形とが、良い一致を示すことがわかった。

また、全領域励起における電場を変えたときに得られる波形とそのシミュレーション結果をFig.3.21に示した。それぞれの電圧において、第2章における数値シミュレーションは非常によく実験値を再現できることが確認できた。厚み方向と同様に式1.28の関係から易動度を概算した。シミュレーションによるフィッティング結果から得られた平均ドリフト速度と、各電場との相関はFig.3.22にて示したとおりである。

厚み方向測定で得られた易動度 (Fig.3.18) と比較するとばらつきはあるものの、式1.28の電場の増加に対して平均速度が上昇するという易動度の関係には則していることがわかる。この関係より、ab面内の電荷キャリア易動度は速い易動度が2.0、遅い移動度が0.6 cm²/Vsであった。

先行研究において、ペリレン単結晶の電子易動度は

$$\mu_e = \begin{pmatrix} 2.41 & 0 & 0.255 \\ 0 & 5.55 & 0 \\ 0.255 & 0 & 0.84 \end{pmatrix} \text{ at 300K}$$

であった。

正孔の易動度異方性は報告されていないが、厚さ方向で得られた電子と正孔に

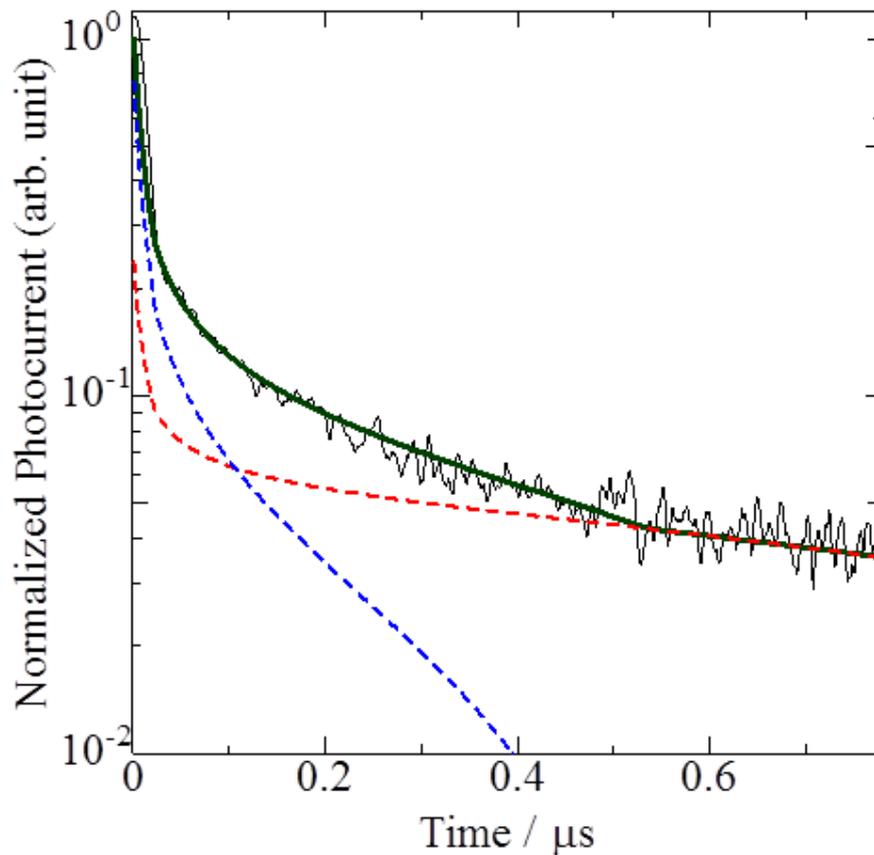


Fig.3.20 電圧 400V における全領域励起における光電流信号、黒が実測値、赤の破線が遅いキャリア、青の破線が速いキャリアによる信号、緑の実線が両キャリアの総和である。

における大小関係と先に報告されている電子の ab 面内易動度とを総合して鑑みれば、Fig.3.22 における速い易動度は電子易動度で、遅い移動度が正孔易動度であると推察される。

易動度の大きさは、結晶自体の不純物、欠陥に由来すること、本測定で面方位を指定していないことから厳密に一致はしていないが、オーダーが同程度であることから、第2において提案した新規易動度測定法は横方向の易動度を算出する手法として妥当であると言える。

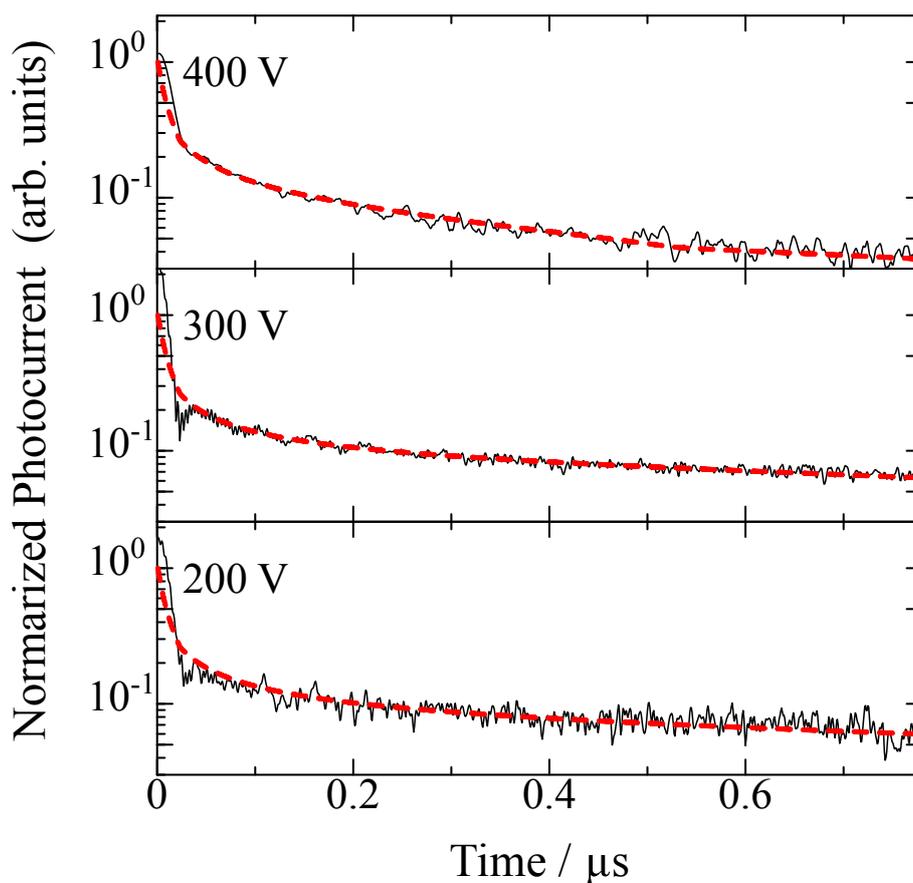


Fig.3.21 横方向 TOF における実測信号 (黒) とシミュレーション結果 (赤)

3.4 結論

本章では、第2章にて提唱した数値解析を用いた新規横方向易動度測定法を、シンプルでかつ易動度異方性がよく知られている化合物であるペリレン単結晶に適用し、易動度測定法として有用かどうかを確かめた。

試料は高純度に精製を行い、昇華によって得られた α -ペリレン型単結晶を用いた。

厚さ方向、つまり c' 方向易動度は従来の TOF 法で、面内方向、 ab 面内易動度は新規測定法を用いて測定を行った。

そこで、これによって得られた電荷キャリア易動度は、Table 3.4 にて示した。先行研究における電子易動度異方性と比較して、同程度の結果となった。

以上の概算された易動度が整合性の取れた結果であることから、第2章において

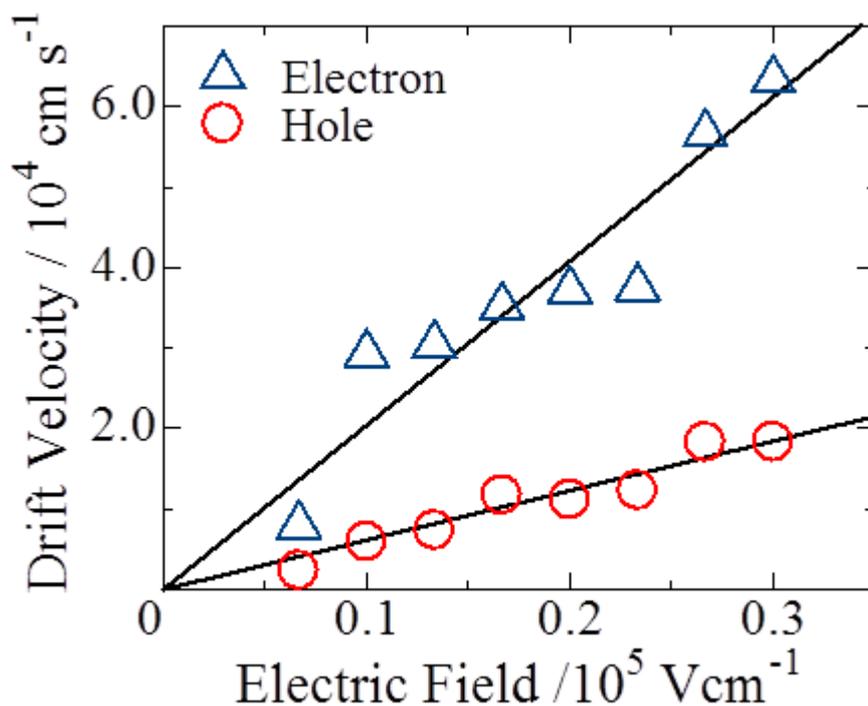


Fig.3.22 横方向 TOF 法による ab 面内における平均ドリフト速度の電場依存性

提唱した新規易動度測定法は、妥当性のある手法として確立できた。

ただし、本測定手法では電荷キャリアの極性を決められず、他の手法と組み合わせる、もしくは正孔および電子のどちらかのみが有意に動くことがわかっている系などへの応用に限られる点が欠点となっている。

そのため現在、極性を分離できるような検討が必要とされる。

Table 3.2 α -ペリレン単結晶 易動度異方性

	Hole	Electron
c' direction	$0.12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$0.33 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
ab plane	$0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$2.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

第4章

新規双連続型キュービック液晶の 電荷輸送特性

4.1 序論

ここまで、多くの有機半導体の特徴である異方的な易動度を評価する手法の確立および測定に関して述べてきたように、異方的な電気物性を研究し、その知見から極めて優秀なデバイスを開発するような試みは重要であり、第2、第3章にて提唱した手法を用いた多方面への取り組みは重要であると考えられる。

しかし、その一方で異方性を持つことは、デバイスへの応用には不利益となる事もある。それぞれのデバイスにおいて、そのデバイス構造に沿った優位な配向を得ることが出来れば、電気特性に関しては優れたデバイスになるだろう。しかし、そのためには労力や配向処理に付随する作成コストの上乗せの必要がある。

このため、異方性の低い有機半導体材料の開発もデバイス開発を見据えたうえで、とても意義のあることである。異方性も活用した最高性能のものには及ばないものだとしても、配向の制御なしに優れたデバイスを作ることが出来れば、多くの種類のデバイスへと幅を広げて展開できることとなるだろう。

等方的な有機半導体には、大きく分けて2パターンが考えられる。1つは分子自体の形状が等方的であり、集合状態での異方性を低下させるもの、もう1つは等方性の凝集構造をとることにより、マクロには異方性が消失し等方的な特性を示すも

のである。等方的な分子構造としては C_{60} にあるような球状分子で、後者の等方的な構造の代表的なものとしては、1.2.3.2 で述べたキュービック液晶などがある。

後者のキュービック液晶は、ある温度において自己組織的に構造を形成するため、非常に簡便に成膜することが可能である。また、分子自体が等方的である材料の場合、分子の形が非常に限られてしまうが、マクロ構造由来の等方性であれば、選択できる分子形の幅は広がり、有機半導体の特徴でもある分子構造の調整による物性への最適化などの発展による応用が期待される。さらには、キュービック液晶の電気物性については、まだ解明されていない点が多く、この液晶相に関する電気物性を研究することは非常に意義がある。本章では、基礎物性及び応用物性研究ともに興味深いキュービック液晶に焦点を当て、構造由来の等方的である電気物性を TOF 法を用いた電荷キャリア易動度測定の見点から考察した。

4.2 実験

4.2.1 試料

本論文においては、キュービック液晶の中の双連続型キュービック液晶 (1.2.3.2) を取り扱う。これは、この相が電子伝導における輸送パスとなり得るメソゲンコアの3次元的な繋がりに由来する等方的構造を形成するため、電気物性に有利となることが予想されたためである。ここでは2種類の試料を使用し、その分子は共にチオフェン骨格を有するポリカテナー誘導体であった。これらの構造を Fig.4.1 に示す。

このキュービック材料における相系列は共に低温側から結晶相、双連続型キュービック液晶、等方相となっている。相転移温度は高感度示差走査熱量測定より確認した (Fig.4.2 4.3)。また相の同定は X 線解析により行った。キュービック材料 **1** は空間群 $Im3m$ に **2** は $Ia3d$ に分類されるタイプの双連続型キュービック相を発現する。それぞれのキュービック液晶のモデル構造を Fig.4.4 に示す。この、柱状のジャングルジムに分子のアルキル側鎖かコアのどちらかが配置される [58]。これらの試料は Martin-Luther 大学 Halle-Wittenberg の C. Tscieroske らのグループに提供して頂き、合成及び、X 線解析はそちらのグルー

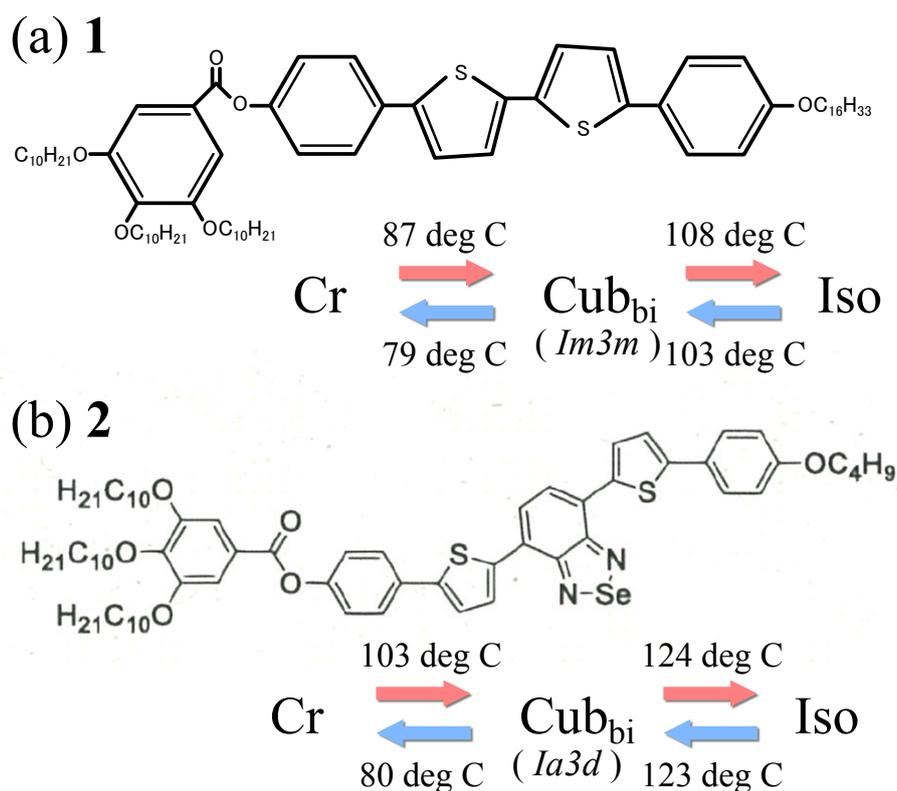


Fig.4.1 双連続キュービック材料分子構造 (a) 化合物 1 (b) 化合物 2

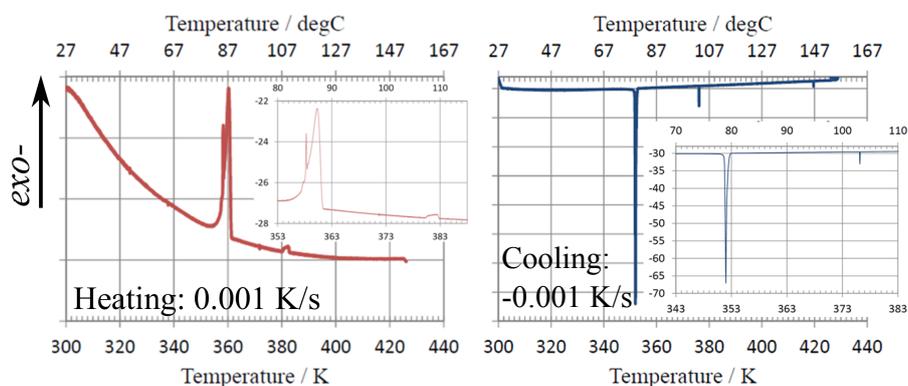


Fig.4.2 1 における DSC 曲線

で行われた。これらの試料に関する精製は、試料の量などの制限からカラムクロマトグラフィによる精製にとどまっていた。

試料を封入する液晶セルは、透明電極 ITO がコートされているガラス基板を 1x1.5cm に切り、その上にポリイミド膜 (AL1254, JSR) をスピンコートにて塗付した。AL1254 は水平配向膜としても使用されるが、本測定においては TOF

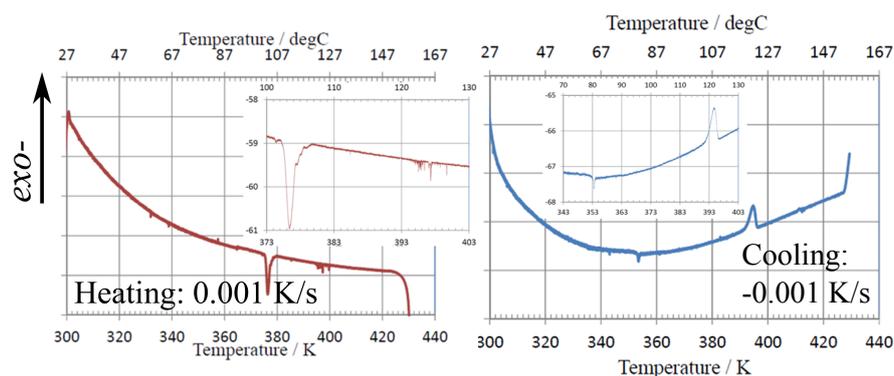
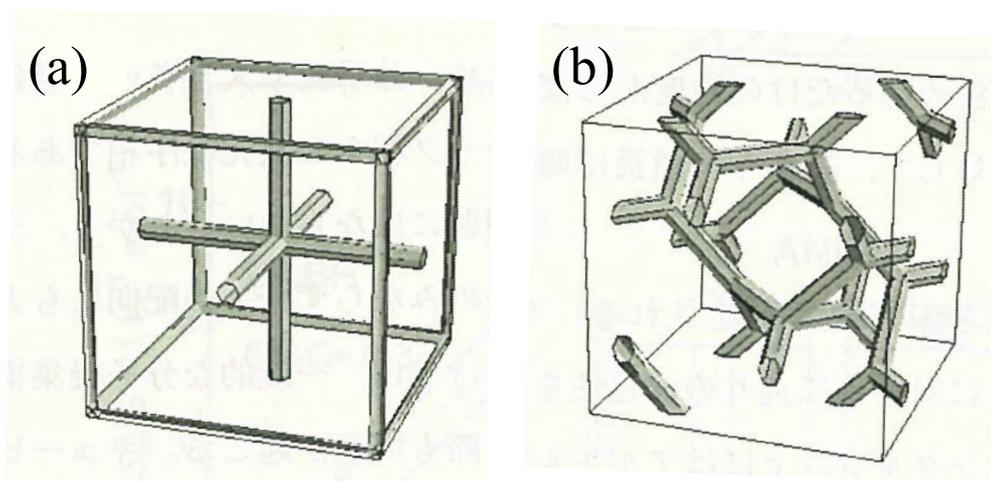


Fig.4.3 2における DSC 曲線

Fig.4.4 ジャングルジム記述法による双連続型キュービック液晶のモデル構造 (a) $Im\bar{3}m$ (b) $Ia\bar{3}d$ [58]

測定における電極からの注入を防ぐための絶縁膜として使用した。その後に2枚の基板をスペーサーを介して接着した。スペーサーには5-15 μm 程度のシリカビーズを用い、接着にはUV硬化樹脂 (NOA; Noaland Products, Inc.) を用いた。液晶セルの厚みは、スペーサーサイズからだけでなく基板間における光の干渉から見積もった。

その液晶セル構造を Fig.4.5 に示した。配線を済ませた液晶セルに、等方相温度以上において試料を毛管現象に従い流し込ませた。測定に十分な量を流入させたら、酸素等の不純物の混入を抑えるためUV硬化樹脂 (GL-3002A, グルーラボ Ltd.) で封止作業を行った。ここで用いた、封止材料はで、硬化時のアウトガ

スが非常に少ないといわれている。

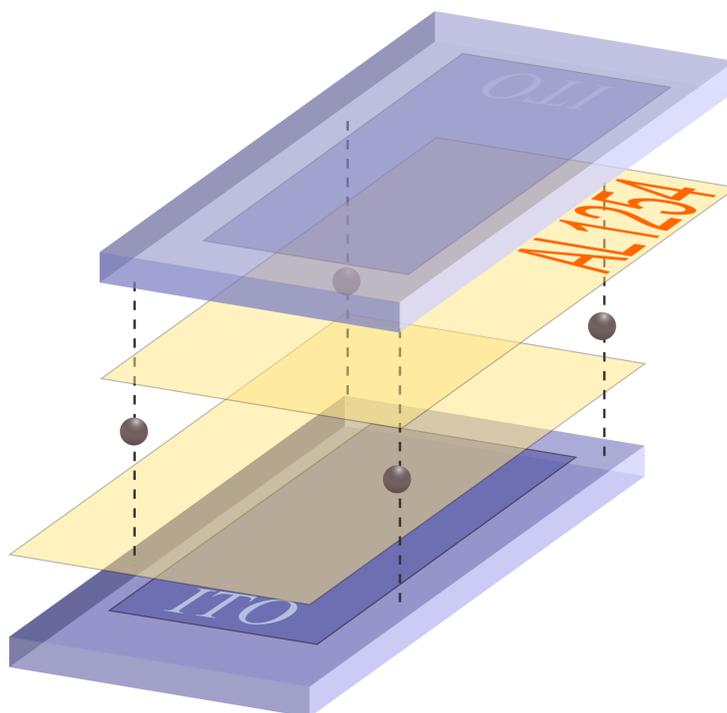


Fig.4.5 液晶セル構造

試料 1 および 2 の顕微鏡像を Fig.4.6 と Fig.4.7 に示した。それぞれ、左から結晶相、双連続キュービック相、等方相における顕微鏡像であり、上図はクロスニコルの変更状態での観察像で、下図が検光子を除いて観察した像である。結晶相においてはクロスニコル下で結晶粒界などが観察できるが、双連続キュービック相と等方相では完全に光学的に等方的となり、クロスニコル条件においては相転移を観測することは出来ない。通常の透過型明視野観察像においてもほとんど像は変わらないが、等方相に転移する際には気泡などが動くことから流動性を有しはじめることが分かり、そこから相転移の確認を行った。

4.2.2 測定系

測定は従来から使用されている 1.4.1.1 で述べた厚さ方向 TOF 法を用いて行った。そのため Fig.3.12 とほぼ同様である。励起光は第 3 章同様に Nd:YAG レーザーの 3 倍波を使用したため、そこに吸収があることが 必須条件となる。

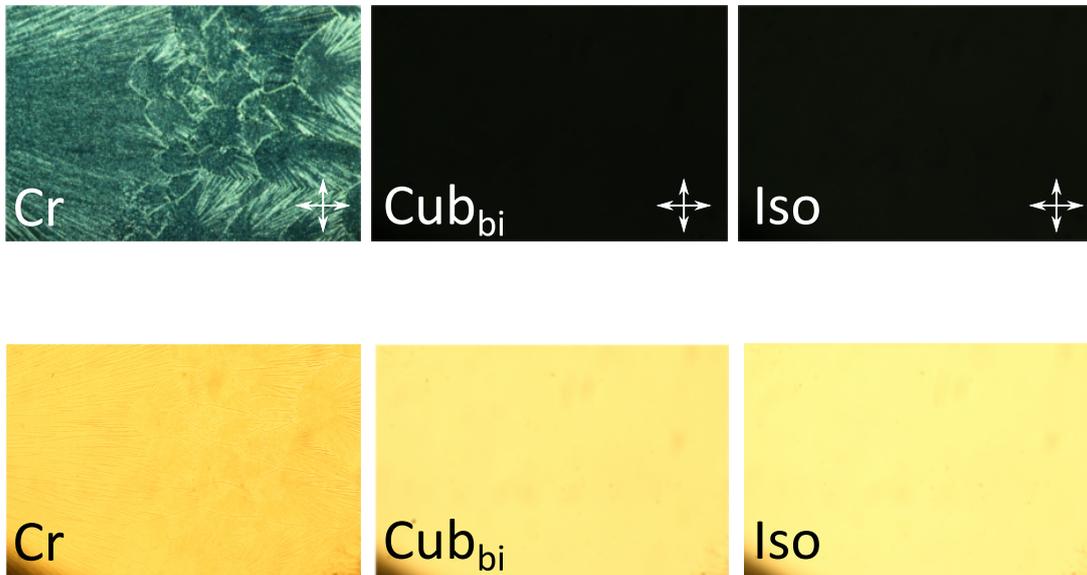


Fig.4.6 試料 1 の偏光顕微鏡像。上図がクロスニコル状態における画像、下図が検光子を抜いた通常の透過型明視野観察像

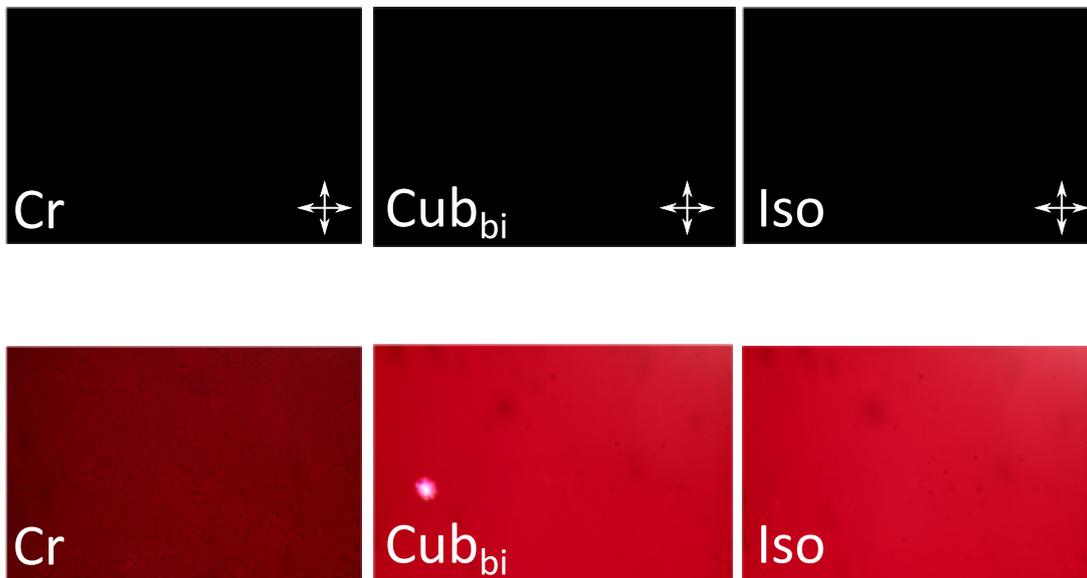


Fig.4.7 試料 2 の偏光顕微鏡像。上図がクロスニコル状態における画像、下図が検光子を抜いた通常の透過型明視野観察像

Fig.4.8 に吸収スペクトルを示した通り、十分な吸収があることが確認できる。

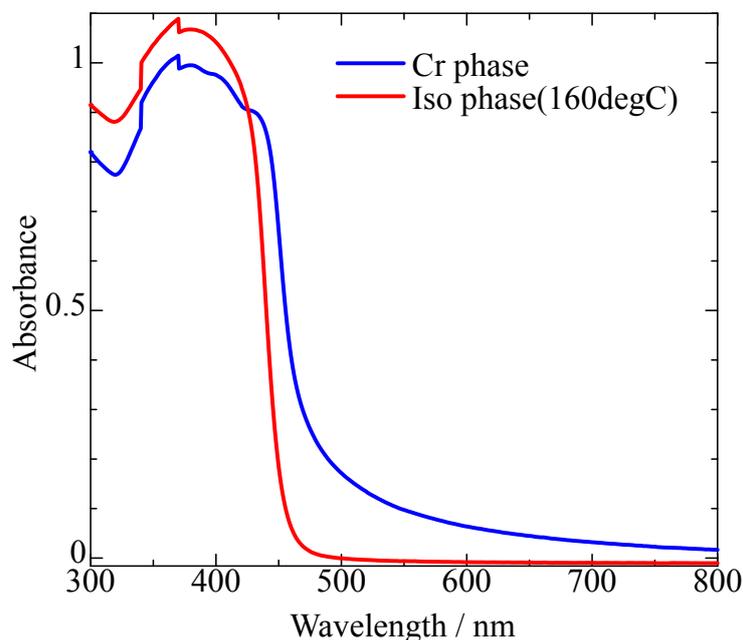


Fig.4.8 キュービック材料 1 の吸収スペクトル

異なる点としては、各液晶相における測定のため、試料の温度調節システムを組み込んだ点である。液晶セルを包み込むような銅のヒーターブロックを加熱し、その銅ブロックの温度を試料の温度とした。この銅ブロック自体をシールドボックスの中へ入れてノイズの遮蔽を行った。白金測温体を用いて温度を測定し、安定化直流電源 (PA18-6A, KENWOOD) と温度調節形 (FP-28, SHIMADEN) を用いて、温度調節を行った。温度を測定する際、必ず測温体をシールドボックスの中に挿入する必要がある、そのことによりノイズがシールドボックスの中に侵入してくる。それを軽減するために、シールドボックス外に出ている測温体のケーブルをアルミ箔で覆うなどの処理をすることで改善した。同様に、ヒーターもシールドボックス内に存在しそこに電流を流さなければならない。このシールドボックス内のヒーターは直流で動作させる方がスイッチングノイズ等のノイズの発生が少ない。さらに直流安定化電源を用いてノイズ提言を行った。また、ヒーターへの電圧印加も出来る限り、シールドケーブルを介して行えるような構造にした。

測定時は等方相温度へ上昇させたのちに、およそ $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ の速度で各測定

温度まで降温させ、測定中は一定温度で行った。

4.3 結果と考察

4.3.1 双連続型キュービック試料 1 $Im3m$ -Cub

空間群 $Im3m$ をとる双連続型キュービック相におけるポジティブキャリアによる光電流波形を Fig.4.9 に示す。このように非常にきれいな理想的な波形に近い矩形波状の光電流を得ることができた。

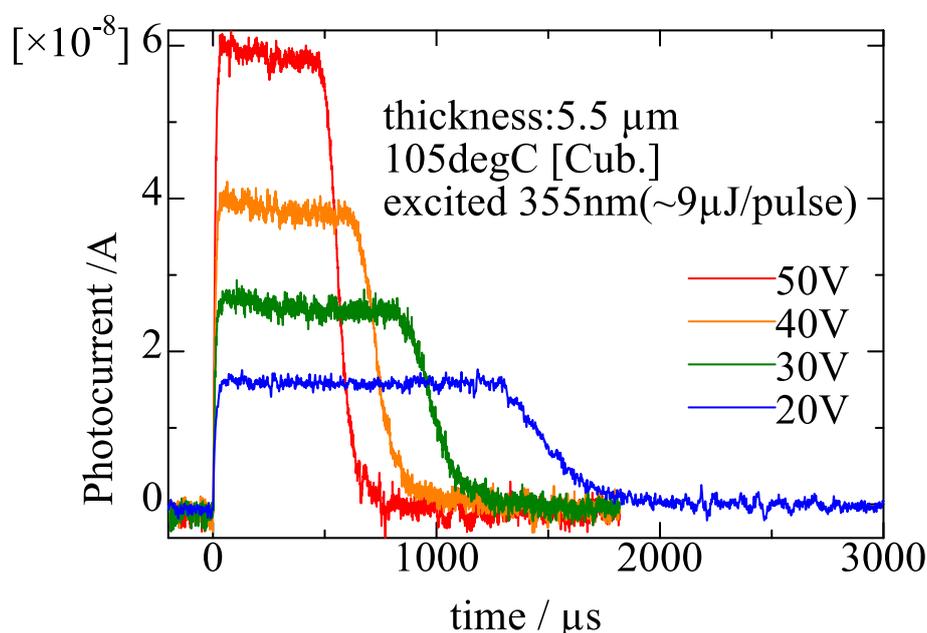


Fig.4.9 試料 1 の 105°C(Cub_{bi}) におけるポジティブキャリアによる光電流信号

そこから式 1.28 の関係および、Poole-Frenkel 効果による式 1.2 における関係を Fig.4.10 に示したところ、ごくわずかに Poole-Frenkel 効果に即した電場活性の様子が見られている事がわかる。ここより、得られる平均易動度は 1.1×10^{-5} で、零電場易動度は $9.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。このように $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の易動度であり、特別に高速となることはなかった。

一方でネガティブキャリアによる光電流信号はポジティブキャリアの物に比べて大きく異なり、形状は分散型で有意にキャリア易動度を算出できなかった。光電流波形は Fig.4.11 に示した通りである。分子自体に両極性半導体を意図して

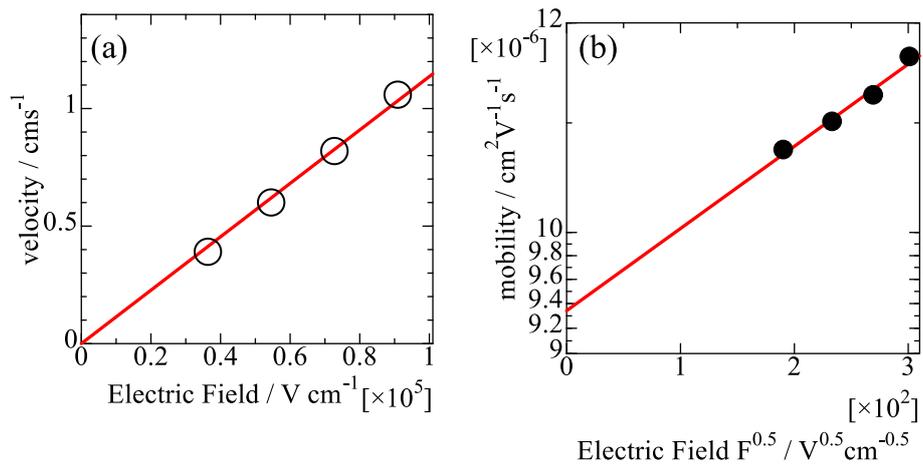


Fig.4.10 試料 1 の 105°C(Cub_{bi} 相) の (a) 平均ポジティブキャリア速度と電場 F の関係と (b) 平均キャリア易動度と \sqrt{F} の関係

p 型となりうる S や Se 基の他に n 型となりうる CO 基を含んだ部分を有しているが n 型となるのには十分な構造ではなかったと考えられる。また、Fig.4.10 に

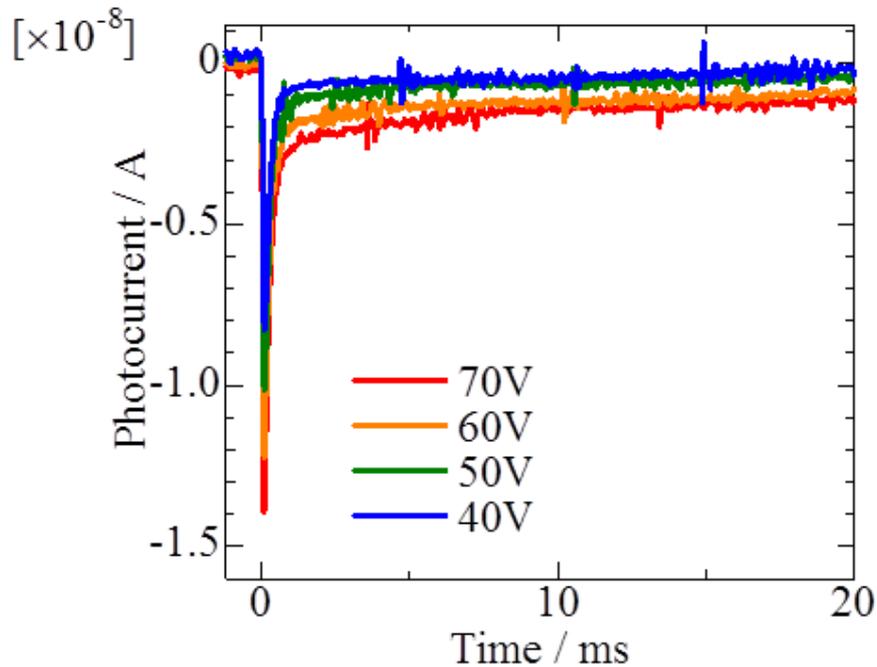


Fig.4.11 試料 1 の 100°C(Cub_{bi}) におけるネガティブキャリアによる光電流信号

はホッピング伝導に起因する Poole-Frenkel 効果の傾向が生じている。

液晶性半導体には電子伝導だけでなく、イオン伝導が大きく現れることがあ

るが、上記のことより Fig.4.9 によって得られた双連続型キュービック相によるホール伝導は、電子伝導であるホッピング伝導による伝導である事を示唆している。

結晶状態における光電流は両極性ともに分散的な波形でありトランジット時間の見積もりが出来ないものであった。これは結晶相において微結晶となり、粒界の影響が大きく出ているものであり、微結晶凝集体にしばしばみられる現象である。

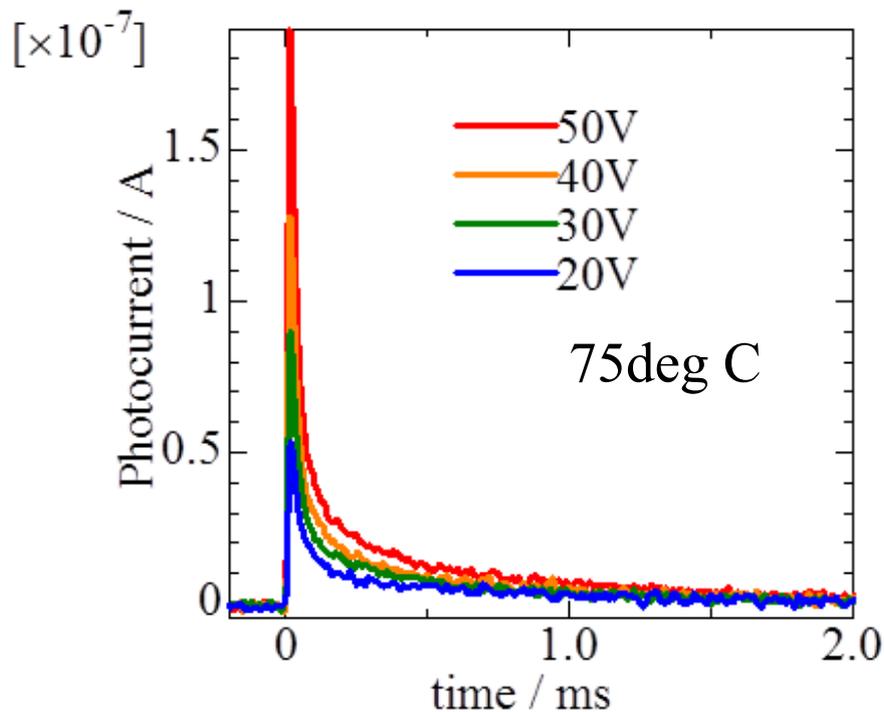


Fig.4.12 キュービック材料 1 の 75°(結晶相)における光電流信号

一方、等方相に転移した後のネガティブキャリアは、Fig.4.13 に示すような、双連続キュービック相で観測されていなかった矩形波様信号が得られるようになった。またポジティブキャリアは Fig.4.14 に示すように同様に変曲点を有する矩形波様であった。さらに、130°C より高温では Fig.4.15 のような 2 つの変曲点を有するような形となった。これは異なる易動度をもつ 2 種類の同極キャリアが存在することを示唆するものである。

等方相におけるそれぞれのトランジット時間から算出する平均ドリフト速度と印加電場との関係を Fig.4.16 に示す。ポジティブキャリアのそれぞれ 2 種類の

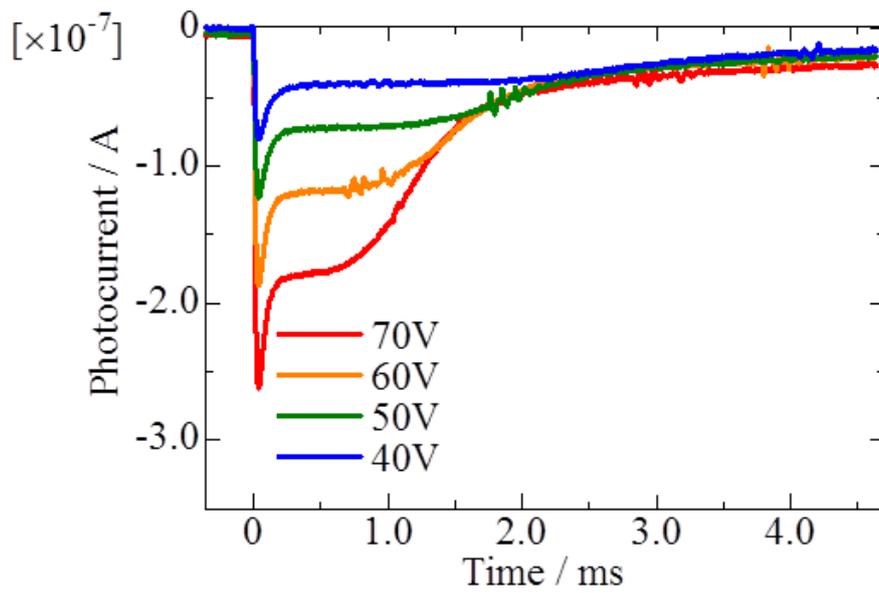


Fig.4.13 試料 1 の 120°(等方相) における光電流信号

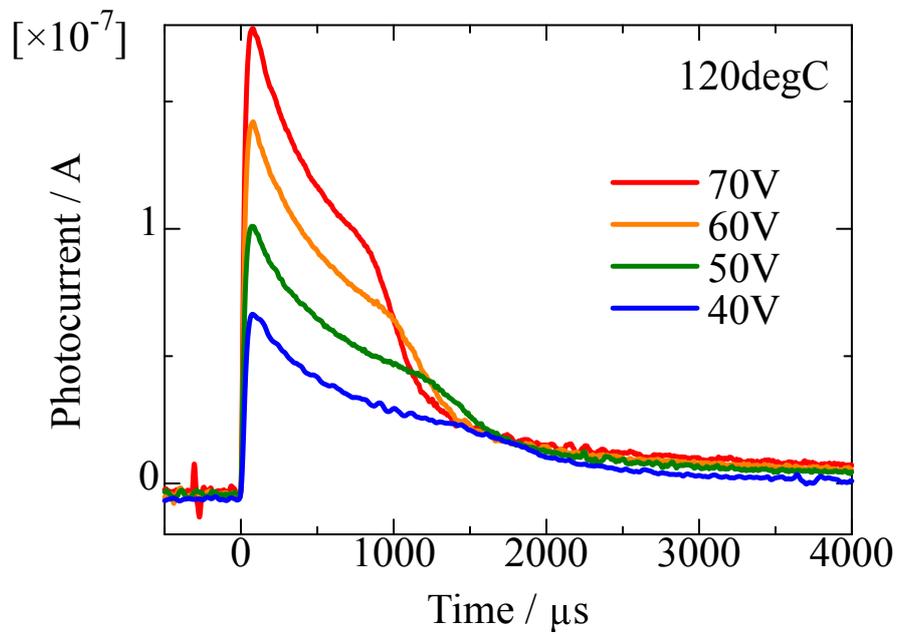


Fig.4.14 試料 1 の 120°(等方相) における光電流信号

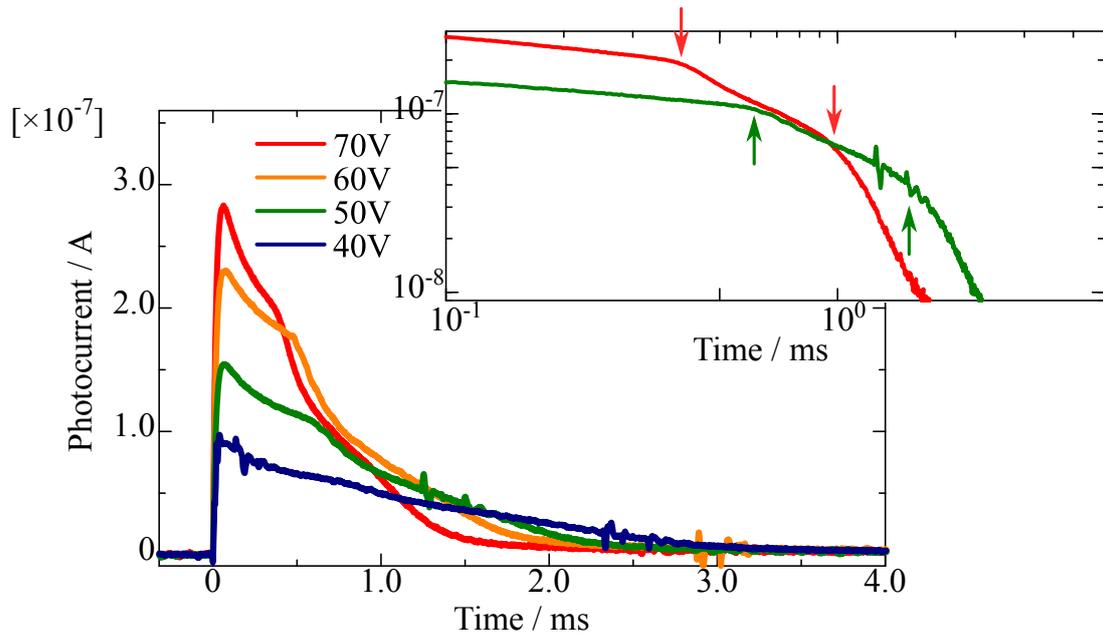


Fig.4.15 試料 1 の 160°(等方相)における光電流信号

キャリア、ネガティブキャリアのどちらもが式 1.28 に従う線形的な挙動を示した。平均ドリフト速度、電場の関係から得られた平均電荷キャリア易動度とその温度

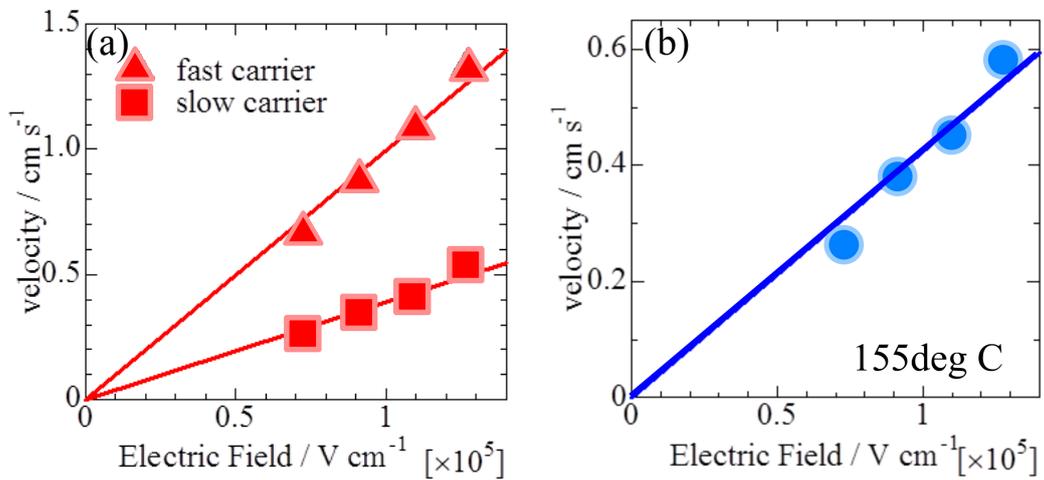


Fig.4.16 試料 1 における平均ドリフト速度と電場の関係 (a)160°C におけるポジティブキャリア (b)155°C におけるネガティブキャリア

依存性を Fig.4.17 に示す。

Fig.4.17 に示されるように、易動度が求められた相において、正負のキャリア

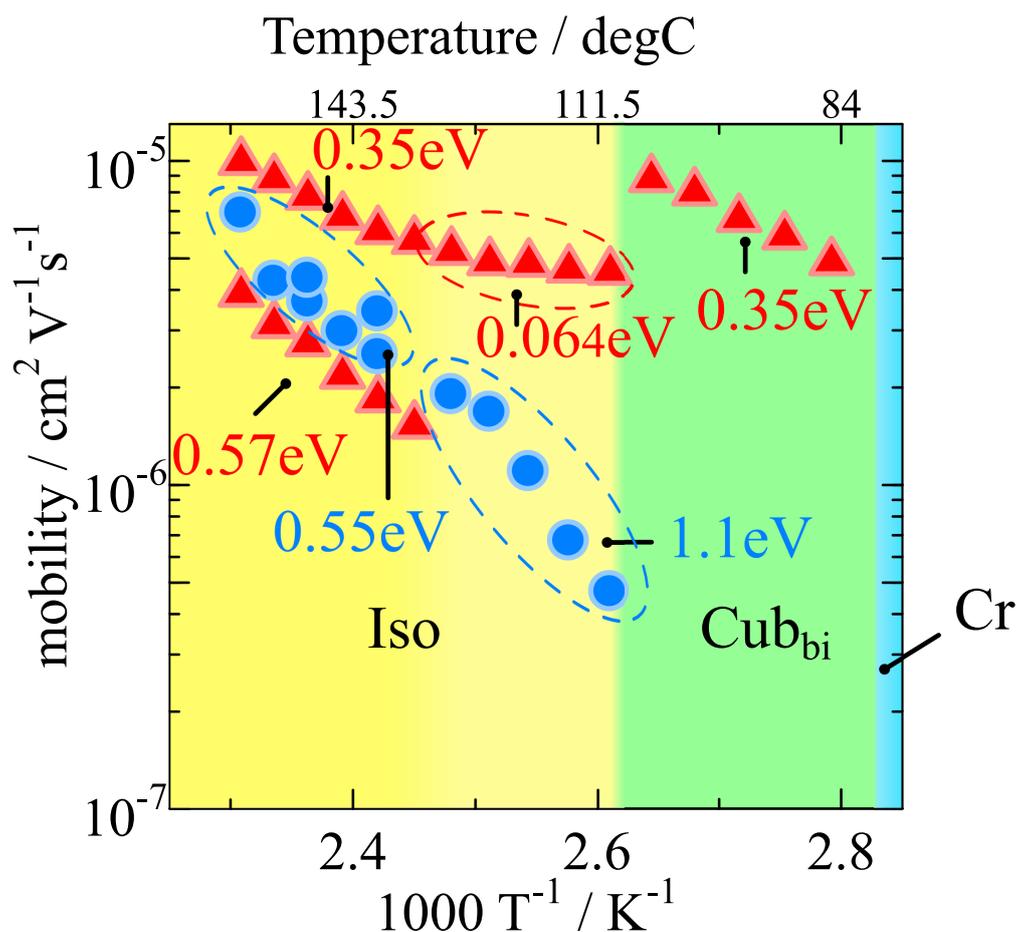


Fig.4.17 試料 1 における電荷キャリア易動度の温度依存性。丸のプロットがネガティブキャリアによるもの、三角のプロットがポジティブキャリアによるものである。数字はそれぞれの領域における活性化エネルギー。

とも、熱活性的な易動度の温度依存性を示した。

また、等方相—双連続キュービック相相転移においてはポジティブキャリアの易動度が非連続的な変化を示すことを確認した。双連続型キュービック相から等方相へと転移すると、易動度は不連続に減少した。その後、等方相においては 130°C 程度までは温度依存性は低くあまり変化がないが、130°C を越えたあたりから温度の上昇と共に易動度は上がり始めた。そしてさらに、その温度周辺から 2 種類のキャリアによる光電流があらわれるようになり始めた。この理由として、ホッピング伝導とイオン伝導とが共存してそれを観測している可能性がある。等方相では、イオン伝導が主体となることが多いので、共にイオン伝導であることも考えられるが、イオン伝導は一般的に式 1.10(Walden 則) に従い、輸送

領域の粘性に依存する。したがって、易動度の温度に対する活性化エネルギーは粘性の活性化エネルギーと同程度となるはずである。しかし、速い易動度と遅い易動度とで活性化エネルギーが異なることからこの両者は異なる伝導機構であることが考察される。

双連続キュービック相におけるポジティブキャリアの伝導がホッピング伝導であると考えられることから、高温等方相領域におけるポジティブキャリアの速い易動度はホッピング伝導であり、遅い易動度はイオン伝導であることが示唆される。

ネガティブキャリアの光伝導は相転移後の等方相にのみ見られ、ポジティブキャリアの温度依存性が変化する辺りの温度でネガティブキャリアも同様に温度依存性が僅かに変化している。ただし、相転移直後の領域の活性化エネルギーはネガティブキャリアにおいては小さく、温度変化に対して大きく易動度を変える傾向にあったが、ポジティブキャリアにおけるそれは逆であり変化がほぼなかった。また、130°Cより高温におけるネガティブキャリアの活性化エネルギーおよび易動度の数値はポジティブキャリアの遅い電荷キャリア易動度と同程度であった。活性化エネルギーが同程度であることから、これらの伝導機構が同様の物である可能性が高く、したがって高温等方相におけるネガティブキャリアの伝導はイオン伝導であると考えられる。

ここで、ホッピング伝導であると示唆される領域において、1.3.2.5で述べたGDMを適用し検討した。式1.7を変形すると、

$$\mu = \mu_0 \exp \left\{ - \left(\frac{2\sigma}{3k_B T} \right)^2 \right\} \exp \left[C \left\{ \left(\frac{\sigma}{k_B T} \right)^2 - \Sigma^2 \right\} F^{\frac{1}{2}} \right] \quad (1.7)$$

$$\ln \mu = \ln \mu_0 + \left\{ - \left(\frac{2\sigma}{3k_B} \right)^2 \frac{1}{T^2} \right\} + \left[C \left\{ \left(\frac{\sigma}{k_B} \right)^2 \frac{1}{T^2} - \Sigma^2 \right\} F^{\frac{1}{2}} \right] \quad (4.1)$$

となり、Fig. 4.10(b)に示すような平均易動度と電場の0.5乗との相関関係における電場が0となる切片が $\ln \mu_0 + \left\{ - \left(\frac{2\sigma}{3k_B} \right)^2 \frac{1}{T^2} \right\}$ に、傾きが $C \left\{ \left(\frac{\sigma}{k_B} \right)^2 \frac{1}{T^2} - \Sigma^2 \right\}$ に相当することがわかる。その切片と傾きをそれぞれ $\frac{1}{T^2}$ に対してプロットすることにより各種パラメータを導出することが出来る。それ

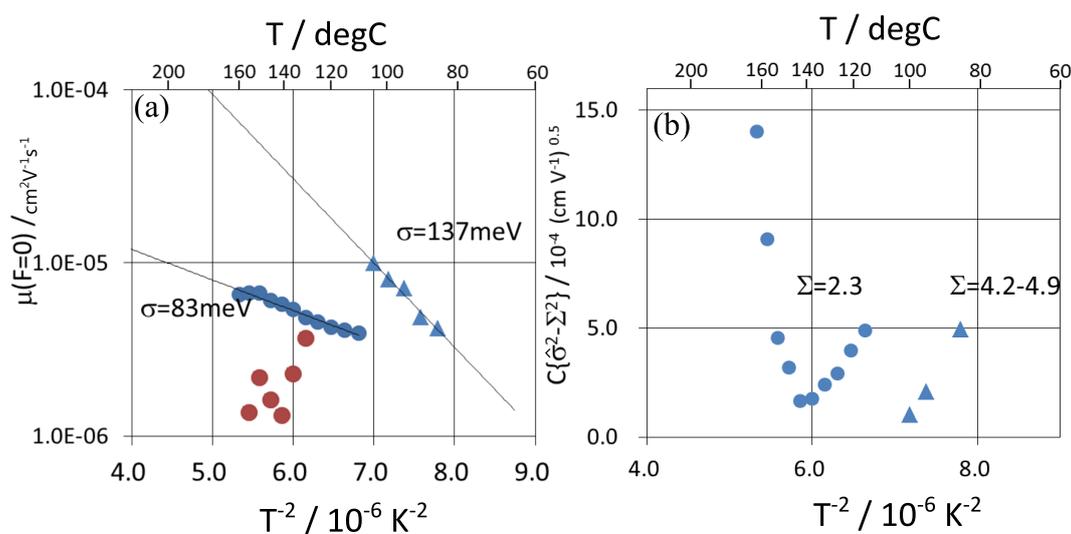


Fig.4.18 試料 1 における GDM フィッティング (a) ゼロ電場易動度と温度-2 乗の関係 (b) 電場係数と温度-2 乗の関係。丸は等方相における、三角は Cub_{bi} 相におけるプロットであり、等方相における青が速いキャリア、赤が遅いキャリアによるものを示している。

それぞれを温度の-2 乗に対しプロットした結果を Fig.4.18 に示した。従って、試料 1 におけるエネルギー的ディスオーダーパラメータ σ は Cub_{bi} で 137, 等方相で 83 meV 程度であり、空間的ディスオーダーパラメータ Σ は Cub_{bi} で 4.2 - 4.9、等方相で 2.3 程度であった。等方相における Σ は相転移近傍のみから導出した。Table4.1 に試料 1 と液晶性半導体の結果の一例を提示した。

Table 4.1 液晶性半導体における GDM パラメータ、試料 1 およびカラムナー相とスメクチック相の一例

Phase and Material	σ/meV	Σ	$C/(\text{cmV}^{-1})^{-0.5}$
Cub_{bi} (試料 1)	137	4.2-4.9	$(1.1-2.7) \times 10^{-4}$
Iso(試料 1)	83	2.3	5.2×10^{-4}
Col_{ro} (PTCBI- Si_2) [51]	43	1.57	4.7×10^{-4}
Col_{rd} (PTCBI- Si_3) [51]	72	2.54	7.2×10^{-3}
Col_h (HAT6- NO_2) [141]	102	—	—
Sm B(3-TTP-yne-4) [142]	47	1.9	2.9×10^{-3}
Amorphous(rrP3HT) [143]	120	3.3	7.9×10^{-4}

Table 4.1 に示すように Cub_{bi} では σ, Σ 共に比較的にな大きな値であるアモル

ファス試料と同程度となっている。しかし、ホッピングサイト間距離と相関のある C ではあまり増加していないことがわかる。詳細な検討にはまだ情報不足ではあるが、 Cub_{bi} では他の液晶相とは異なった傾向が見られており、今後も検討を行っていく必要がある。

また、Fig4.18(a)において、等方相中の青いプロットである速いキャリアには線形の傾向が見られるが、赤いプロットである遅いキャリアでは相対的に大きくばらついていることがわかる。このことから、ここで得られた遅いキャリアはホッピング伝導的ではなくイオン伝導的であることが示唆された。加えて、Fig4.18(b) では、等方相中で大きく温度依存性が変化する結果が得られた。理論的には、ホッピング伝導において線形の依存性を示す。等方相において相転移近傍ではホッピング伝導に沿った温度依存を得られたが、 $135 - 140^{\circ}C$ 程度で大きく理論から逸脱した傾向となっている。この温度域におけるキャリア輸送機構においてイオン伝導がホッピング伝導よりも支配的になったことが、この温度依存性の変化の要因であると考えられる。従って、等方相の相転移近傍においてはホッピング伝導が支配的であるが、温度を上げていくとイオン伝導の寄与が大きくなり、ホッピング伝導を基盤にした理論から外れていくことが観察された。このように、texture 観察だけでは得られない液晶内部の情報を電気物性より観測することが出来た。

等方相領域における易動度の温度に対する活性化エネルギーが変化する温度に関しては、Fig.4.2 の測定感度の範囲では相転移等の比熱の変化は起こっていない。しかし、本研究に使用したチオフエン系ポリカテナー誘導体とは別の誘導体においては、等方相中で低温側ではみられる光学活性が昇温によりある温度で消失することが見出されており、低温と降温側の2種類の等方相を発現することが報告されている [144]。易動度の変曲点がこの現象と関係している可能性は考えられる。ただし、本試料においては偏光顕微鏡像及び DSC からは、2つの等方相の存在は確認されていない。等方相—双連続キュービック相間相転移に付随するなにかしらの前駆現象が起きている可能性はあるが、現在この特異的な温度依存性の原因解明には至っていない。

4.3.2 双連続型キュービック試料 2 *Ia3d-Cub*

空間群が *Ia3d* となる双連続型キュービック相をとる試料 2 に関する光電流波形とそこから得られた易動度の温度依存性を以下に示す。

まずは、双連続キュービック相におけるポジティブキャリアの光電流波形を Fig.4.19 に示す。試料 2 の 115°C における平均電荷キャリア易動度は $1.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であった。また、試料 2 においても試料 1 同様に結晶相ではトラン

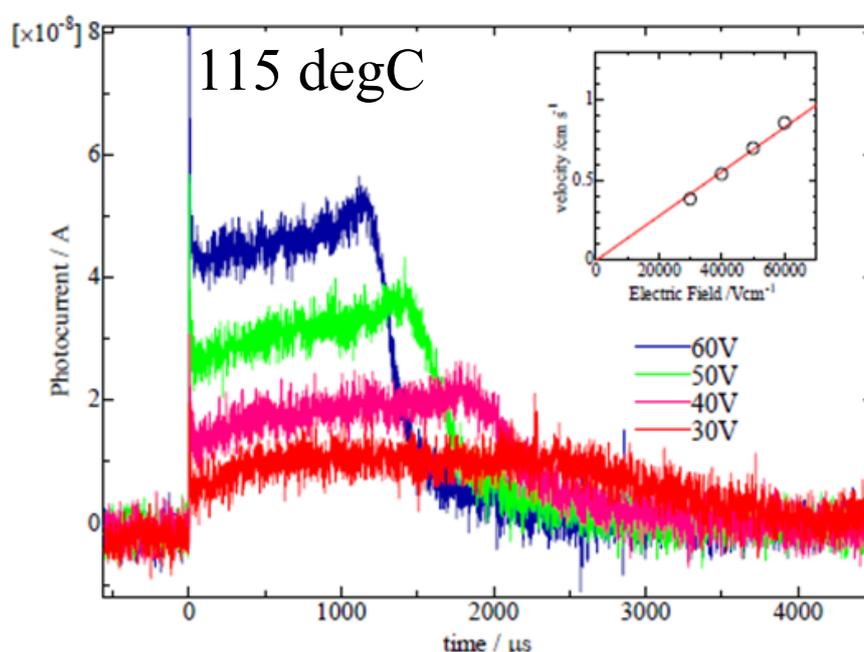


Fig.4.19 試料 2 の 115°(双連続キュービック相)における光電流信号。挿入図はトランジット時間から得られる平均速度の電場依存性

ジット時間を測定できる光電流とはなり得なかった。75°C における結晶相中の光電流波形は Fig.4.20 に示した通り分散波形であった。

次に、等方相におけるポジティブキャリアの光電流波形を Fig.4.21 に示す。等方相においても試料 1 同様に矩形波となった。125°C におけるポジティブキャリア易動度は、 $1.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であった。得られた双連続キュービック相から等方相にかけてのポジティブキャリア易動度の温度依存性を Fig. 4.22 に示す。各領域において、熱活性的な傾向が見られ、相転移に伴い易動度が低下し、

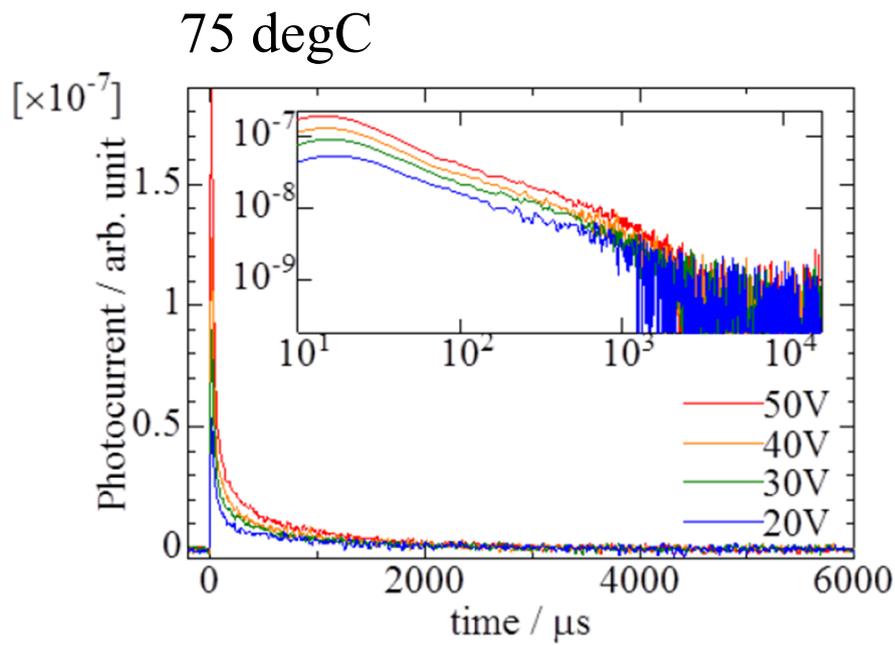


Fig.4.20 試料 2 の 75°C(結晶相)における光電流信号。挿入図は縦横両軸共に対数軸とした図

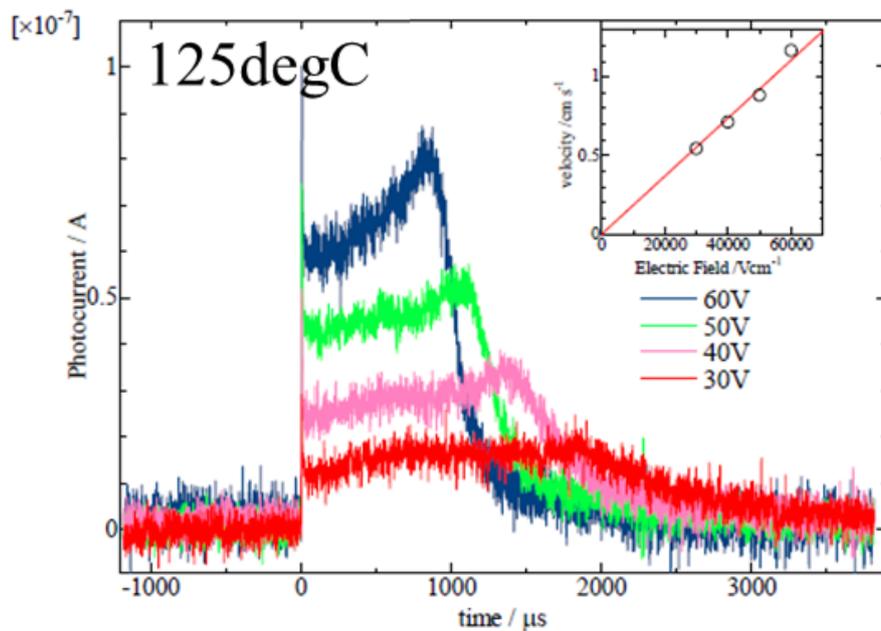


Fig.4.21 試料 2 の 125°(等方相)における光電流信号。挿入図はトランジット時間から得られる平均速度の電場依存性

再び温度の上昇と共に易動度が上昇していくという関係となっていた。また、等方相中において、易動度の活性化エネルギーが変化する温度が存在した。このような点は試料 1 と類似した傾向がとなっていた。ところが、試料 2 では、双連続キュービック相と高温等方相での活性化エネルギーの大きさが大きく変わっていた。試料 1 においては、双連続キュービック相、等方相ともに活性化エネルギーは 0.35eV 程度であった。ところが、試料 2 においては双連続キュービック相中では 0.38eV であったが高温等方相においては 0.12eV に大きく低下した。また他にも、等方相中において、活性化エネルギーの変化する温度があるも、その変化の方向が試料 1 とは逆転していた。試料 2 においては、等方相における相転移近傍温度領域では高温等方相よりも大きな活性化エネルギーであることがわかる。この傾向は、試料 1 におけるネガティブキャリアのそれと一致している。

等方相中における活性化エネルギーの変化点が生じていることの詳細についてはまだ解明できていないため、分からないことが多いが、活性化エネルギーの変化の傾向からは試料 2 における等方相中のポジティブキャリアは試料 1 のネガティブキャリアの伝導機構と類似したものである可能性が考えられる。

また、試料 2 においても、等方相中の比熱の変化は Fig. 4.3 からは見られなかった。

試料 2 における等方相中のネガティブキャリアによる光電流が発生し得るかの検討は出来ていない。

4.4 結論

本章では 3 次元的に等方的である双連続キュービック相に着目し、その液晶相を形成する 2 種の新規チオフェン系ポリカテナー誘導体液晶分子における電気伝導性を従来の TOF 法において測定し、その温度依存性を算出した。両試料ともに、熱活性的な易動度の温度依存性を示し、結晶相中では分散波形となり、易動度を算出することが出来なかった。また、双連続キュービック相における移動度はどちらの試料も易動度は $10^{-6} - 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度で、特に高速な易動度とはなり得なかった。

空間群 $Im3m$ となる双連続キュービック相を形成する試料 1 においては、双連

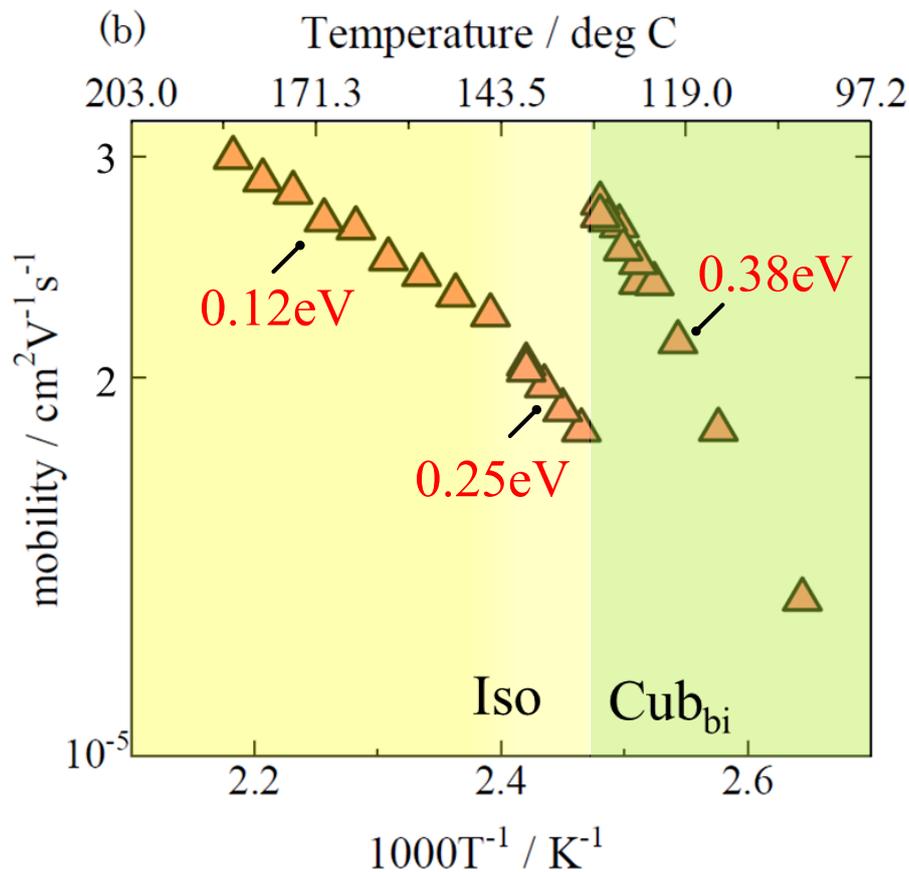


Fig.4.22 Dre370 における易動度の温度依存性

連続キュービック相中でホッピング伝導による正孔輸送を確認した。但し、双連続キュービック相中では電子輸送は TOF 信号として分散型光電流として得られたことから優位な伝導ではないことが分かった。また、等方相においては高温等方相と相転移近傍である低温等方相とで、温度依存性が異なり、高温等方相においては2種類のポジティブキャリア易動度を観測した。その等方相における2種類のキャリアの伝導は、一方がホッピング伝導でもう一方がイオン伝導であることが示唆された。ネガティブキャリアの光電流は等方相中でしか観測されず、それらはイオン伝導であると考察した。

また、 $Ia3d$ の双連続キュービック相を形成する試料 2 における光電流は試料 1 と類似する温度依存性を見せた。ただし、等方相における活性化エネルギーの変化が試料 2 においては減少であり試料 1 の物とは逆であった。試料 2 においてはネガティブキャリアについての検討はなされていない。

どちらの試料においても、等方相中で易動度の温度依存性が変化する温度域が存在し、相転移近傍においては構造が完全に等方的ではない可能性が考えられるが、詳細についてはまだわかっていない。

第5章

総括

本論文では、有機半導体デバイスについて、その性能に大きく影響を及ぼす易動度について、2つの面からのアプローチを行った。有機半導体分子は分子の形状から高い異方性を有する事が多く、結晶も大きな異方性を持つ。このため、デバイス等の応用の際に異方性を考慮して開発しなければならない。より効率的にデバイスへの応用につなげるために、その有機材料の異方的特性の詳細を知ることが、非常に重要となる。しかし、これまで異方的電気物性を測定する信頼性の高い手法はなかった。そこで本論文では、易動度の異方性を簡便に且つ、薄板状試料の形状を作り変えることなく測定が出来るような新規過渡光電流測定法を提案した。この手法は一般的に行われる過渡光電流測定に新しく開発した面内過渡光電流測定法を合わせるもので、面内過渡光電流測定では励起キャリアのドリフト距離に対する励起領域の割合を大きく変えて、高い光電流を得る手法とした。従来の物であれば、ドリフト距離の10%以下の領域でしか励起を起こさせないのに対し、本論における新規測定法の励起領域はキャリアがドリフトする全領域で励起を行い、励起密度を過度に上昇させずに電流量を稼ぐ事とした。従来の過渡光電流測定法と異なる点は全領域に電荷が励起され、ドリフトと共に再結合が大きく起こる点であった。また、易動度に分散があることも考慮に入れて解析を行った。ここで採用した解析は、数値シミュレーションによって光電流を再現し、そのパラメータから試料中を流れる光電流の特性を得るという物であった。再結合による寄与を含めた光電流は複雑になり、解析的な取り扱いが困難となったため数値解析法によって計算した。

ここで提案した新規測定法の確立のために、従来よりよく知られている α -ペリレンの薄片状単結晶を試料として、易動度異方性を評価して、先行研究と比較検討から、本測定法の確立を試みた。厚み方向である c' 軸方向は従来の測定法を、 ab 面内の測定は本論で提案した新規易動度測定法を採用して、易動度異方性を測定した。その結果、 c' 軸方向、 ab 面内方向どちらも、電場の増加に対して線形的に平均ドリフト速度が増加し、理想的な易動度の関係性となっていた。従って、その傾きから平均の易動度を概算した。両測定手法における平均ドリフト速度の電場依存性を Fig.5.1 にまとめた。 c' 軸方向の易動度は正孔が、0.12、電子が $0.33\text{cm}^2/\text{Vs}$ で同程度であり、 ab 面内では、正孔が 0.6、電子が 2.0 であり、先行研究は電子だけであったが、すこし小さいものの同じオーダーであり、高い異方性に関しては十分に測定できることを確認した。しかし、この測定法において、キャリアの極性を区別することが出来ない点、極性の違うキャリア同士の易動度に大きな差があることが必要となる点が大きな問題点となるだろう。これらを、改善出来れば、より多くの有機試料に対して応用でき、さらに有益な手法となる事は間違いのないため、さらなる改良が求められる。

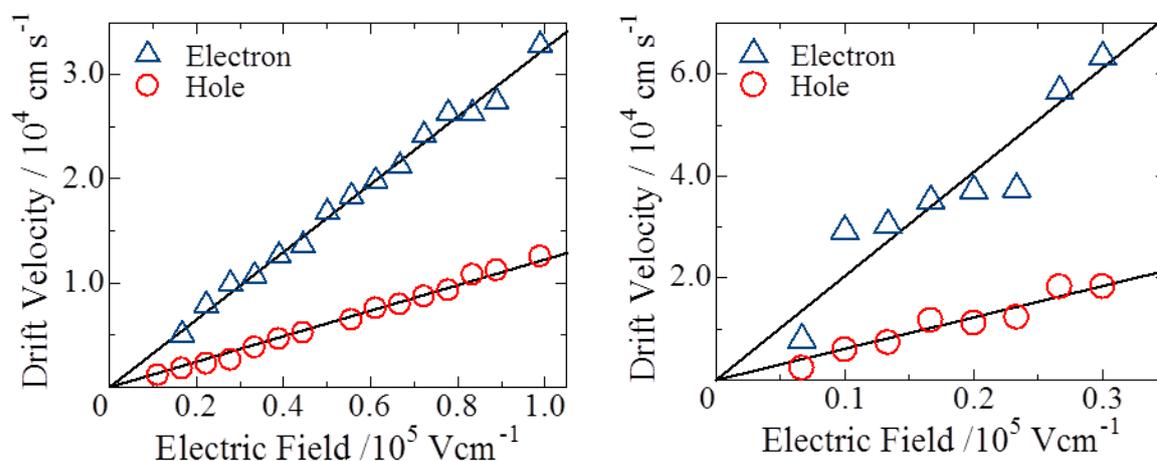


Fig.5.1 従来の過渡光電流測定法と新規過渡光測定法における平均ドリフト速度の電場依存性

また一方で、有機半導体の異方性の制御や理解は大変困難であることから、有機半導体を応用していくためには多角的なアプローチは必要なことである。そこで、異方的易動度に関する考察だけでなく、異方的な分子構造でありながら凝集構造に

よって等方的な性質を示す双連続型キュービック液晶の電気特性を、デバイスへの応用を期待して考察した。また、この液晶相に関する電気特性の知見は少なく、根源的な相構造における電気物性の理解へと繋がることも期待された。本論で対象とした試料は、新規双連続型キュービック液晶材料であるチオフェン骨格を有するポリカテナー誘導体を用い、その試料の電気物性を過渡光電流測定法を用いた易動度測定の見点から考察した。その結果、キャリア易動度の温度依存性は Fig.5.2 に示した傾向となった。ところが、易動度の大きさは特に優れていたわけではなかった。そのため、デバイスなどの応用を見据えてはまだ開発が必要であった。一方で、双連続型キュービック液晶中で、正孔の伝導のみが観測されそれがホッピング伝導である事が示唆された。また、等方相においてはイオン伝導とホッピング伝導が両方観測される温度域があり、その温度において易動度の活性化エネルギーの変化が生じており、試料の中で何かは起きている可能は示唆されるものの詳細な検討は未だされていない。

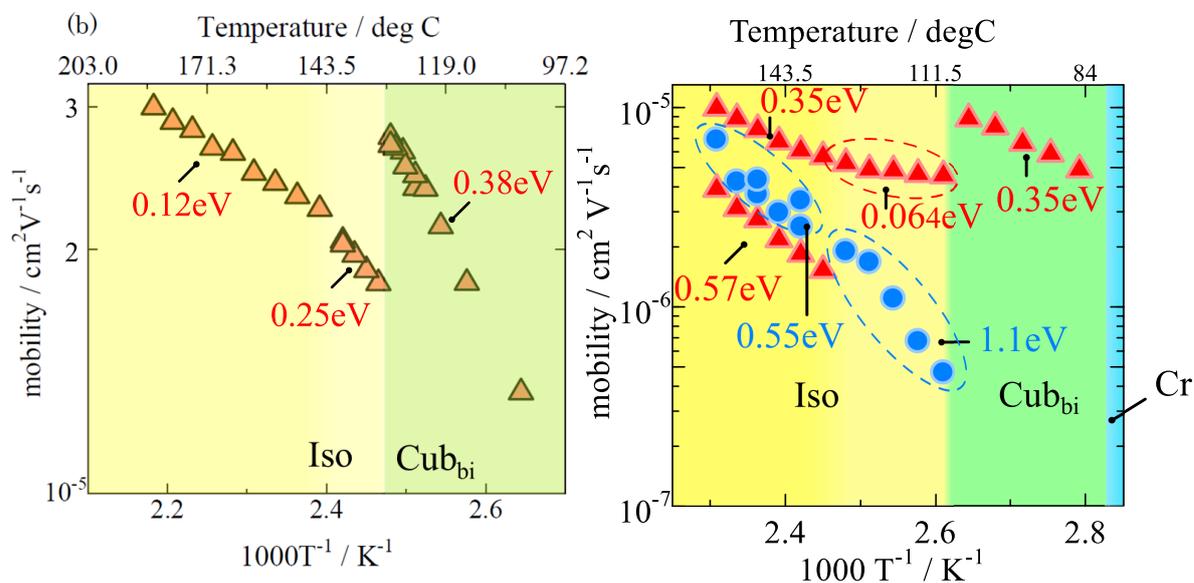


Fig.5.2 Ia3d 型-キュービック液晶、および、Im3m 型キュービック液晶中における電荷キャリア移動お d の温度依存性

本論においては、応用に際して非常に影響を及ぼす材料の異方的性質において、どのように応用へと繋げるかを 2 種類の観点から検討した。まず第一に、異方性を活用することを目的に、異方性理解のための新規測定法を考案し、それを確立に導

いた。また、もう一方では、異方的性質を活用したデバイスには劣るとするも、凝集構造から等方的な性質を示すような材料のデバイスへの応用を検討した。今回は非常に低い易動度でデバイスへの応用はまだ遠かったが、液晶相の伝導機構についての新たな知見の探索には繋がった。

業績

論文

Junichi Kougo and Ken Ishikawa, "Evaluation of anisotropic charge carrier mobility of perylene single crystal by time of flight method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.55, 030304(2016)

学会

- ○ 向後 潤一, 荒岡 史人, 石川 謙, "Time of Flight 法を用いたペリレン単結晶の電荷キャリア易動度異方性の測定", 応用物理学会、春 (2014)
- ○ Junichi Kougo, Masanori Yokoyama, Fumito Araoka, and Ken Ishikawa, "Construction of measurement system for lateral Time of Flight method", 2nd International Symposium on Self-Organizing Molecular Semiconductors, Tokyo (2014).
- 横山 昌憲, ○ 向後 潤一, Ewa GORECKA, 石川 謙, ジベンゾフェナジン誘導体及びバルビツール酸誘導体 Ni 錯体におけるカラムナー相の過渡光電流測定法による正孔移動特性評価, 液晶学会討論会 (2015)
- Junichi Kougo and Ishikawa Ken, "Evaluation of lateral charge carrier mobility of perylene crystals by time of flight method with simulating analysis", International symposium on Organic and Polymeric Materials.

謝辞

本研究において大変お世話になった方々に、この場を借りて感謝の気持ちを述べさせていただきます。

石川謙 准教授には実験に関するご指導はもちろん、生活面や体調を崩した時などには大変親身なって心配してくださいました。本当に感謝いたします。また、不出来でいろいろと心配を沢山お掛けしてしまいました。大変申し訳ありませんでした。竹添秀男 名誉教授には、研究内容だけでなく研究者としての心構えをはじめ、沢山のひとと出会い、いろいろな話をする事の大切さを教えて頂きました。ありがとうございました。荒岡史人 元助教(現職: 理化学研究所 CEMS ソフトマター物性研究ユニット ユニットリーダー)には、私の稚拙な実験へのアドバイスから研究室での生活のあれやこれやといろいろと頼ってしまいました。その都度、常に助けてもらっておりました。理化学研究所へ移られた後も、一緒に実験をさせて頂いたり、多くのことを学ばせていただきました。Martin-Luther 大学 Halle-Wittenberg の Carsten Tscieroske 教授、Dr. Christian Dressel には双連続キュービック液晶の試料を提供して頂き、とても面白い実験が出来ました。大変感謝申し上げます。東京工業大学保健管理センターの齋藤憲司 教授には私が体調を崩した時にいろいろと話をきいて頂き、そして助けて頂き、ありがとうございました。あの時の経験で、物事への視点や人生観など、大きく変わったと感じております。研究室で共に研究、生活をしてきた先輩、後輩のみなさんには、多くの事を共に学び、くだらない話をしたり、楽しい時間を共有し、とても素晴らしい貴重な時間を過ごさせていただいたと感じております。皆さんに感謝しております。

最後に私の進学を許し、多くのことを援助してくれた家族に、そして常に私を支え、激励し続けてくれた東峯智美に最大限の感謝を申し上げます。ありがとうございました。

2016年2月19日

向後 潤一

向後 潤一

参考文献

- [1] A. Pochettino. Sull' effetto fotoelettrico nell' Antracene. *Atti R. Accad. Dei Lincei*, Vol. 15, No. 5, p. 171, 1906.
- [2] M. Volmer. Die verschiedenen lichtelektrischen Erscheinungen am Anthracen, ihre Beziehungen zueinander, zur Fluoreszenz und Dianthracenbildung. *Ann. Phys.*, Vol. 40(345), p. 775, 1913.
- [3] J. Koenigsberger and J. Weiss. Uber die thermolektrischen Effekte (Thermokrafte, Thomsonwarne) und die Warmeleitung in einigen Elementen und Verbindungen und uber die experimentelle Prufung der Elektronentheorien. *Ann. Phys.*, Vol. 35(340), No. 6, p. 1, 1911.
- [4] D. E. Roberts. Der Einfluss von Temperatur und Magnetisierung auf den Gleichstromwiderstand des Graphits. *Ann. Phys.*, Vol. 40(345), p. 453, 1913.
- [5] Eugen Ryschewitsch. Elektrische Leitfahigkeit des Graphits. *Zeitschrift fur Electrochem. und Angew. Phys. Chemie*, Vol. 29, No. 19-20, pp. 474-478, 1923.
- [6] K. S. Krishnan and N. Ganguli. Large Anisotropy of the Electrical Conductivity of Graphite, 1939.
- [7] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, Vol. 71, No. 9, pp. 622-634, 1947.
- [8] Hideo Akamatu and Hiroo Inokuchi. Photoconductivity of Violanthrone. *J. Chem. Phys.*, Vol. 20, No. 9, pp. 1481-1482, 1952.
- [9] Hiroo Inokuchi. Photoconductivity of the Condensed Polynuclear Aromatic

- Compounds. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 27, No. 1, pp. 22–27, 1954.
- [10] A. G. Chynoweth and W. G. Schneider. The Photoconductivity of Anthracene. I. *J. Chem. Phys.*, Vol. 22, No. 6, p. 1021, 1954.
- [11] Hideo Akamatu and Hiroo Inokuchi. On the Electrical Conductivity of Violanthrone, Iso-Violanthrone, and Pyranthrone. *J. Chem. Phys.*, Vol. 18, No. 6, p. 810, 1950.
- [12] Hiroo Inokuchi. The Electrical Conductivity of the Condensed Polynuclear Aromatic Compounds. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 24, No. 5, pp. 222–226, 1951.
- [13] D. D. Eley. Phthalocyanines as Semiconductors. *Nature*, Vol. 162, No. 4125, pp. 819–819, November 1948.
- [14] D. D. Eley, G D Parfitt, M. J. Perry, and D. H. Taysum. The semiconductivity of organic substances. Part 1. *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 49, No. 6, p. 79, 1953.
- [15] D. D. Eley and G. D. Parfitt. The semiconductivity of organic substances. Part 2. *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 51, No. 6, p. 1529, 1955.
- [16] Hiroo Inokuchi. The Effect of Pressure on Semi-conductivity of Isoviolanthrone. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 28, No. 8, p. 570, 1955.
- [17] HIDEO AKAMATU, HIROO INOKUCHI, and YOSHIO MATSUNAGA. Electrical Conductivity of the Perylene-Bromine Complex. *Nature*, Vol. 173, No. 4395, pp. 168–169, January 1954.
- [18] Fred Wudl, Darold Wobschall, and Earl J. Hufnagel. Electrical Conductivity by the Bis-1,3-dithiole-Bis-1,3-dithiolium System. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 94, No. 2, pp. 670–672, 1972.
- [19] Arthur J. Epstein, S Etemad, A. F. Garito, and Alan J Heeger. Metal-Insulator Transition and Antiferromagnetism in a One-Dimensional Organic Solid. *Phys. Rev. B*, Vol. 5, No. 3, pp. 952–977, February 1972.
- [20] John Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, Jr., and J. H. Perlstein. Electron Transfer in a New Highly Conducting Donor-Acceptor Complex. *J. Am.*

- Chem. Soc.*, Vol. 95, No. 3, pp. 948–949, 1973.
- [21] Hideki Shirakawa, Edwin J Louis, Alan G MacDiarmid, Chwan K Chiang, and Alan J Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, No. 16, pp. 578–580, 1977.
- [22] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, a. J. Heeger, H Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and Alan G. MacDiarmid. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 39, No. 17, pp. 1098–1101, October 1977.
- [23] George H. Heilmeyer and Louis A. Zanoni. Surface Studies of a-Copper Films. *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 25, pp. 603–611, 1964.
- [24] F. Ebisawa, T. Kurokawa, and S. Nara. Electrical properties of polyacetylene/polysiloxane interface. *J. Appl. Phys.*, Vol. 54, No. 6, p. 3255, 1983.
- [25] A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando. Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 49, No. 18, p. 1210, 1986.
- [26] M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnante. Electroluminescence in Organic Crystals. *J. Chem. Phys.*, Vol. 38, No. 8, p. 2042, 1963.
- [27] W. Helfrich and W. G. Schneider. Recombination Radiation in Anthracene Crystals. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 14, No. 7, pp. 229–232, 1965.
- [28] C. W. Tang and S. a. Vanslyke. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 51, No. 1987, pp. 913–915, 1987.
- [29] Masayuki Kubo, Kai Iketaki, Toshihiko Kaji, and Masahiro Hiramoto. Conduction-type control of fullerene films from n - To p -type by molybdenum oxide doping. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 98, No. 2011, p. 073311, 2011.
- [30] Yusuke Shinmura, Yohei Yamashina, Toshihiko Kaji, and Masahiro Hiramoto. Ionization sensitization of doping in co-deposited organic semiconductor films. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 105, No. 18, p. 183306, 2014.
- [31] Alejandro L Briseno, Stefan C B Mannsfeld, Mang M Ling, Shuhong Liu,

- Ricky J Tseng, Colin Reese, Mark E Roberts, Yang Yang, Fred Wudl, and Zhenan Bao. Patterning organic single-crystal transistor arrays. *Nature*, Vol. 444, No. 7121, pp. 913–917, 2006.
- [32] Yiming Wu, Xiujuan Zhang, Huanhuan Pan, Xiwei Zhang, Yuping Zhang, Xiaozhen Zhang, and Jiansheng Jie. Large-area aligned growth of single-crystalline organic nanowire arrays for high-performance photodetectors. *Nanotechnology*, Vol. 24, No. 35, p. 355201, 2013.
- [33] Yunze Li, Deyang Ji, Jie Liu, Yifan Yao, Xiaolong Fu, Weigang Zhu, Chunhui Xu, Huanli Dong, Jingze Li, and Wenping Hu. Quick Fabrication of Large-area Organic Semiconductor Single Crystal Arrays with a Rapid Annealing Self-Solution-Shearing Method. *Sci. Rep.*, Vol. 5, No. August, p. 13195, 2015.
- [34] Masahiro Kotani. Want to Get High Purity Organic Crystals? 表面科学, Vol. 32, No. 1, pp. 39–44, 2011.
- [35] 竹添秀男, 渡辺順次. 液晶・高分子入門. 2004.
- [36] George H. Heilmeier and Philip M. Heyman. Note on Transient Current Measurements in Liquid Crystals and Related Systems. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 18, No. 15, pp. 583–585, April 1967.
- [37] D Adam, P Schuhmacher, J Simmerer, L. Häussling, K. Siemensmeyer, K. H. Eitzbachi, H. Ringsdorf, and D. Haarer. Fast photoconduction in the highly ordered columnar phase of a discotic liquid crystal. *Nature*, Vol. 371, No. 6493, pp. 141–143, September 1994.
- [38] Shuichi Murakami, Hiroyoshi Naito, Masahiro Okuda, and Akihiko Sugimura. Transient photocurrent in amorphous selenium and nematic liquid crystal double layers. *J. Appl. Phys.*, Vol. 78, No. 7, p. 4533, 1995.
- [39] Atsushi Sawada, Atsutaka Manabe, and Shohei Naemura. A Comparative Study on the Attributes of Ions in Nematic and Isotropic Phases. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 40, No. Part 1, No. 1, pp. 220–224, January 2001.
- [40] Kai L. Woon, Matthew P. Aldred, Panos Vlachos, Georg H. Mehl, Tom

- Stirner, Stephen M. Kelly, and Mary O'Neill. Electronic Charge Transport in Extended Nematic Liquid Crystals. *Chem. Mater.*, Vol. 18, No. 9, pp. 2311–2317, May 2006.
- [41] Keiji Tokunaga, Yukiko Takayashiki, Hiroaki Iino, and Jun-ichi Hanna. Electronic conduction in nematic phase of small molecules. *Phys. Rev. B*, Vol. 79, No. 3, p. 033201, January 2009.
- [42] Midori Nuita, Junji Sakuda, Yuki Hirai, Masahiro Funahashi, and Takashi Kato. Hole Transport of a Liquid-crystalline Phenylterthiophene Derivative Exhibiting the Nematic Phase at Ambient Temperature. *Chem. Lett.*, Vol. 40, No. 4, pp. 412–413, 2011.
- [43] Masahiro Funahashi and Jun-ichi Hanna. Impurity effect on charge carrier transport in smectic liquid crystals. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 397, No. 4-6, pp. 319–323, October 2004.
- [44] Hiroaki Iino and Jun-ichi Hanna. Electronic and Ionic Transports for Negative Charge Carriers in Smectic Liquid Crystalline Photoconductor. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, No. 47, pp. 22120–22125, December 2005.
- [45] Hyonsoo Ahn, Akira Ohno, and Jun-ichi Hanna. Detection of Trace Amount of Impurity in Smectic Liquid Crystals. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 44, No. 6A, pp. 3764–3768, June 2005.
- [46] M. Funahashi and J.-I. Hanna. High Carrier Mobility up to $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at Ambient Temperatures in Thiophene-Based Smectic Liquid Crystals. *Adv. Mater.*, Vol. 17, No. 5, pp. 594–598, March 2005.
- [47] Masahiro Funahashi, Tomohiko Ishii, and Akinari Sonoda. Temperature-Independent Hole Mobility of a Smectic Liquid-Crystalline Semiconductor based on Band-Like Conduction. *ChemPhysChem*, Vol. 14, No. 12, pp. 2750–2758, August 2013.
- [48] Jiang Wu, Takayuki Usui, Akira Ohno, and Jun-ichi Hanna. Charge Carrier Transport Properties of Biphenyl Liquid Crystals with a Dimer Structure. *Chem. Lett.*, Vol. 38, No. 6, pp. 592–593, 2009.

- [49] Hiroaki Iino, Akira Ohno, and Jun-Ichi Hanna. Hole mobility and lifetime in a smectic liquid crystalline photoconductor of a 2-phenylnaphthalene derivative. *J. Chem. Phys.*, Vol. 123, No. 24, p. 244701, 2005.
- [50] Sergey Sergeev, Wojciech Pisula, and Yves Henri Geerts. Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors. *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 36, No. 12, pp. 1902–1929, 2007.
- [51] Masahiro Funahashi and Akinari Sonoda. Electron transport characteristics in nanosegregated columnar phases of perylene tetracarboxylic bisimide derivatives bearing oligosiloxane chains. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 16, No. 17, p. 7754, May 2014.
- [52] Hiroaki Iino, Jun-ichi Hanna, Richard J Bushby, Bijan Movaghar, Benjamin J Whitaker, and Michael J Cook. Very high time-of-flight mobility in the columnar phases of a discotic liquid crystal. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 87, No. 13, p. 132102, 2005.
- [53] Yasuo Miyake, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki, and Yo Shimizu. Carrier mobility of a columnar mesophase formed by a perfluoroalkylated triphenylene. *Synth. Met.*, Vol. 159, No. 9-10, pp. 875–879, May 2009.
- [54] Hiroaki Iino, Jun-ichi Hanna, Claus Jäger, and Dietrich Haarer. Fast Electron Transport in Discotic Columnar Phase of Triphenylene Derivative, Hexabutyloxytriphenylene. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 436, No. 1, pp. 217/[1171]–224/[1178], June 2005.
- [55] Hiroyuki Mori, Shoichi Kutsumizu, Takeya Ito, Machiko Fukatami, Kazuya Saito, Koichi Sakajiri, and Keiichi Moriya. Two Cubic Phases of 1,2-Bis(4'-n-alkoxybenzoyl)hydrazines (BABH-n). *Chem. Lett.*, Vol. 35, No. 4, pp. 362–363, 2006.
- [56] Shoichi Kutsumizu, Hiroyuki Mori, Machiko Fukatami, Shigeharu Naito, Koichi Sakajiri, and Kazuya Saito. Cubic Phase Formation and Interplay between Alkyl Chains and Hydrogen Bonds in 1,2-Bis(4'-n-alkoxybenzoyl)hydrazines (BABH-n). Vol. 127, No. 10, pp. 3675–3687,

- 2008.
- [57] Michio Sorai and Kazuya Saito. Alkyl chains acting as entropy reservoir in liquid crystalline materials. *Chem. Rec.*, Vol. 3, pp. 29–39, 2003.
- [58] 杳水祥一, 齋藤 一弥. 双連続キュービック液晶. 液晶 - 構造制御と機能化の最前線 -, pp. 66–76. 2010.
- [59] S Kutsumizu, R Kato, M Yamada, and S Yano. Structural studies of 4'-n-Alkoxy-3'-nitrobiphenyl-4-carboxylic acids by infrared spectroscopic analysis. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 101, No. 50, p. 10666, 1997.
- [60] Takahiro Ichikawa, Takashi Kato, and Hiroyuki Ohno. 3D continuous water nanosheet as a gyroid minimal surface formed by bicontinuous cubic liquid-crystalline zwitterions. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 134, No. 28, pp. 11354–7, July 2012.
- [61] Takahiro Ichikawa, Masafumi Yoshio, Atsushi Hamasaki, Satomi Taguchi, Feng Liu, Xiang-bing Zeng, Goran Ungar, Hiroyuki Ohno, and Takashi Kato. Induction of thermotropic bicontinuous cubic phases in liquid-crystalline ammonium and phosphonium salts. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 134, No. 5, pp. 2634–43, February 2012.
- [62] Bartolome Soberats, Masafumi Yoshio, Takahiro Ichikawa, Satomi Taguchi, Hiroyuki Ohno, and Takashi Kato. 3D Anhydrous proton-transporting nanochannels formed by self-assembly of liquid crystals composed of a sulfo betaine and a sulfonic acid. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 135, No. 41, pp. 15286–9, October 2013.
- [63] 一川尚広, 加藤隆史. イオン性液晶 -構造制御と機能発現-. 液晶 - 構造制御と機能化の最前線 -, pp. 159–166. 2010.
- [64] Jean-Moïse Suisse, Hiroyuki Mori, Hirosato Monobe, Shoichi Kutsimizu, Yo Shimizu, and Shoichi Kutsumizu. Charged carrier mobility in the cubic (Ia3d) mesophase of 1,2-bis(4'-n-nonyloxybenzoyl)hydrazine (BABH-9). *Soft Matter*, Vol. 7, No. 23, p. 11086, 2011.
- [65] N. von Malm, J. Steiger, R. Schmechel, and H. von Seggern. Trap engineer-

- ing in organic hole transport materials. *J. Appl. Phys.*, Vol. 89, No. 10, p. 5559, 2001.
- [66] Hao-En Tseng, Kang-Yung Peng, and Show-An Chen. Molecular oxygen and moisture as traps in poly[2-methoxy-5(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene]: Locations and detrapping by chain relaxation. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82, No. 23, pp. 4086–4088, 2003.
- [67] W. G. Pfann. Zone Melting: This technique offers unique advantages in purification and in control of composition in various substances. *Science*, Vol. 135, No. 3509, pp. 1101–9, March 1962.
- [68] 瀬口和義. 分離と精製, 帯融解法. 第四版 実験科学講座 1, pp. 203–214. 1990.
- [69] Ch. Kloc, P.G. Simpkins, T. Siegrist, and R.A. Laudise. Physical vapor growth of centimeter-sized crystals of α -hexathiophene. *J. Cryst. Growth*, Vol. 182, No. 3-4, pp. 416–427, 1997.
- [70] R.A Laudise, Ch Kloc, P.G Simpkins, and T Siegrist. Physical vapor growth of organic semiconductors. *J. Cryst. Growth*, Vol. 187, No. 3-4, pp. 449–454, 1998.
- [71] L. R. Weisberg and F. D. Rosi. Vapor-Zone Refining. *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 31, No. 2, p. 206, 1960.
- [72] G. J. Sloan and A. R. Mcghie. Purification of Tetracene: Vapor Zone Refining and Eutectic Zone Melting. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 18, No. 1, pp. 17–37, August 1972.
- [73] Shinji Hasegawa, T Mori, K Imaeda, S Tanaka, Y Yamashita, H Inokuchi, H Fujimoto, K Seki, and N Ueno. Intermolecular energy-band dispersion in oriented thin films of bis (1, 2, 5-thiadiazolo)-p-quinobis (1, 3-dithiole) by angle-resolved photoemission. *J. Chem. Phys.*, Vol. 100, No. 9, pp. 6969–6974, 1994.
- [74] G. Gensterblum, J.-J. Pireaux, P. A. Thiry, R. Caudano, T. Buslaps, R. L. Johnson, G. Le Lay, V. Aristov, R. Günther, A. Taleb-Ibrahimi, G. Indlekofer, and Y. Petroff. Experimental evidence for 400-meV valence-band

- dispersion in solid C60. *Phys. Rev. B*, Vol. 48, No. 19, pp. 14756–14759, November 1993.
- [75] D. Schmei β er, W. Jaegermann, Ch. Pettenkofer, H. Wachtel, A. Jimenez-Gonzales, J.U. von Sch \ddot{u} t \ddot{u} t, H.C. Wolf, P. Erk, H. Meixner, and S. H \ddot{u} inig. One-dimensional band dispersion with a correlation modulated charge density. *Solid State Commun.*, Vol. 81, No. 10, pp. 827–830, March 1992.
- [76] Yu Yamashita, Junto Tsurumi, Felix Hinkel, Yugo Okada, Junshi Soeda, Wojciech Zajczkowski, Martin Baumgarten, Wojciech Pisula, Hiroyuki Matsui, Klaus M \ddot{u} llen, and Jun Takeya. Transition Between Band and Hopping Transport in Polymer Field-Effect Transistors. *Adv. Mater.*, Vol. 26, No. 48, pp. 8169–8173, December 2014.
- [77] Esther M. Conwell. Impurity band conduction in germanium and silicon. *Phys. Rev.*, Vol. 103, No. 1, pp. 51–61, 1956.
- [78] N F Mott. 1. The model for hopping conduction in glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 1, pp. 1–17, 1968.
- [79] P. G. Le Comber and W. E. Spear. Electronic transport in amorphous silicon films. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 25, No. 8, pp. 509–511, 1970.
- [80] Harvey Scher and Elliott Montroll. Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids. *Physial Rev. B*, Vol. 12, No. 6, pp. 2455–2477, September 1975.
- [81] J Noolandi. Multiple-trapping model of anomalous transit-time dispersion in a-Se. *Phys. Rev. B*, Vol. 16, No. 10, pp. 4466–4473, 1977.
- [82] John G. Simmons. Poole-Frenkel Effect and Schottky Effect in Metal-Insulator-Metal Systems. *Phys. Rev.*, Vol. 155, No. 3, pp. 657–660, 1967.
- [83] L. B. Schein, A. Peled, and D. Glatz. The electric field dependence of the mobility in molecularly doped polymers. *J. Appl. Phys.*, Vol. 66, No. 2, p. 686, 1989.
- [84] Allen Miller and Elihu Abrahams. Impurity Conduction at Low Concentrations. *Phys. Rev.*, Vol. 120, No. 3, pp. 745–755, November 1960.

- [85] Jean Luc Brédas, David Beljonne, Veaceslav Coropceanu, and Jérme Cornil. Charge-transfer and energy-transfer processes in π -conjugated oligomers and polymers: A molecular picture. *Chem. Rev.*, Vol. 104, No. 11, pp. 4971–5003, 2004.
- [86] Anna Köhler and Heinz Bässler. What controls triplet exciton transfer in organic semiconductors? *J. Mater. Chem.*, Vol. 21, No. 12, pp. 4003–4011, 2011.
- [87] Heinz Bässler. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors. *Phys. Status Solidi*, Vol. 175, p. 15, 1993.
- [88] S. Gambino, I.D.W. Samuel, H. Barcena, and P.L. Burn. Electric field and temperature dependence of the hole mobility in a bis-fluorene cored dendrimer. *Org. Electron.*, Vol. 9, No. 2, pp. 220–226, 2008.
- [89] Yu.N. Gartstein and E M Conwell. High-field hopping mobility of polarons in disordered molecular solids. A Monte Carlo study. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 217, No. 12, pp. 41–47, 1994.
- [90] D. Dunlap, P. Parris, and V. Kenkre. Charge-Dipole Model for the Universal Field Dependence of Mobilities in Molecularly Doped Polymers. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 77, No. 3, pp. 542–545, 1996.
- [91] P E Parris, V M Kenkre, and D H Dunlap. Nature of charge carriers in disordered molecular solids: Are polarons compatible with observations? *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 87, No. 12, p. 126601, 2001.
- [92] L. B. Schein and Andrey Tyutnev. The Contribution of Energetic Disorder to Charge Transport in Molecularly Doped Polymers. *J. Phys. Chem. C*, Vol. 112, No. 19, pp. 7295–7308, May 2008.
- [93] Norbert Karl. Charge-Carrer Mobility in Organic Crystals. In R. Farchioni and G. Grosso, editors, *Org. Electron. Mater.*, pp. 283–326. Springer, 2003.
- [94] R.G. Kepler. Charge Carrier Production and Mobility in Anthracene Crystals. *Phys. Rev.*, Vol. 119, No. 4, pp. 1226–1229, August 1960.
- [95] Oliver H. LeBlanc. Hole and Electron Drift Mobilities in Anthracene. *J.*

- Chem. Phys.*, Vol. 33, No. 2, p. 626, 1960.
- [96] Eizi Morikawa and Masahiro Kotani. Charge carrier generation in p-terphenyl crystal. Autoionization of higher excited states. *J. Chem. Phys.*, Vol. 91, No. 1, p. 180, 1989.
- [97] D.J. Gibbons and A.C. Papadakis. Transient space-charge perturbed currents in orthorhombic sulphur. *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 29, No. 1, pp. 115–121, January 1968.
- [98] S.M. Sze and Kwok K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, October 2006.
- [99] Gilles Horowitz. Organic Field-Effect Transistors. *Adv. Mater.*, Vol. 10, No. 5, pp. 365–377, March 1998.
- [100] J Veres, S.d. Ogier, S.w. Leeming, D.c. Cupertino, and S Mohialdin Khafaf. Low-k Insulators as the Choice of Dielectrics in Organic Field-Effect Transistors. *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 13, No. 3, pp. 199–204, 2003.
- [101] Janos Veres, Simon Ogier, Giles Lloyd, and Dago de Leeuw. Gate Insulators in Organic Field-Effect Transistors. *Chem. Mater.*, Vol. 16, No. 23, pp. 4543–4555, November 2004.
- [102] S. C. Tse, S. W. Tsang, and S. K. So. Polymeric conducting anode for small organic transporting molecules in dark injection experiments. *J. Appl. Phys.*, Vol. 100, No. 6, p. 063708, 2006.
- [103] Dmitry Poplavskyy and Jenny Nelson. Nondispersive hole transport in amorphous films of methoxy-spirofluorene-arylamine organic compound. *J. Appl. Phys.*, Vol. 93, No. 1, p. 341, 2003.
- [104] A. Many and G. Rakavy. Theory of transient space-charge-limited currents in solids in the presence of trapping. *Phys. Rev.*, Vol. 126, No. 6, pp. 1980–1988, 1962.
- [105] G. Juška, N. Nekrašas, K. Genevičius, J. Stuchlik, and J. Kočka. Relaxation of photoexcited charge carrier concentration and mobility in $\mu\text{c-Si:H}$. *Thin Solid Films*, Vol. 451-452, pp. 290–293, March 2004.

- [106] A. J. Mozer, N. S. Sariciftci, L. Lutsen, D. Vanderzande, R. Osterbacka, M. Westerling, and G. Juska. Charge transport and recombination in bulk heterojunction solar cells studied by the photoinduced charge extraction in linearly increasing voltage technique. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 86, No. 11, p. 112104, 2005.
- [107] AJ Mozer, G. Dennler, NS Sariciftci, M. Westerling, A. Pivrikas, R. Österbacka, and G. Juška. Time-dependent mobility and recombination of the photoinduced charge carriers in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Phys. Rev. B*, Vol. 72, No. 3, p. 035217, July 2005.
- [108] Takayuki Okachi, Takashi Nagase, Takashi Kobayashi, and Hiroyoshi Naito. Influence of injection barrier on the determination of charge-carrier mobility in organic light-emitting diodes by impedance spectroscopy. *Thin Solid Films*, Vol. 517, No. 4, pp. 1331–1334, December 2008.
- [109] H. C. F. Martens, W. F. Pasveer, H. B. Brom, J. N. Huiberts, and P. W. M. Blom. Crossover from space-charge-limited to recombination-limited transport in polymer light-emitting diodes. *Phys. Rev. B*, Vol. 63, No. 12, p. 125328, March 2001.
- [110] P. Prins, L. P. Candeias, a. J. J. M. van Breemen, J. Sweelssen, P. T. Herwig, H. F. M. Schoo, and L. D. a. Siebbeles. Electron and Hole Dynamics on Isolated Chains of a Solution-Processable Poly(thienylenevinylene) Derivative in Dilute Solution. *Adv. Mater.*, Vol. 17, No. 6, pp. 718–723, March 2005.
- [111] Pieter G. Schouten, John M. Warman, and Matthijs P. de Haas. Effect of accumulated radiation dose on pulse radiolysis conductivity transients in a mesomorphic octa-n-alkoxy-substituted phthalocyanine. *J. Phys. Chem.*, Vol. 97, No. 38, pp. 9863–9870, September 1993.
- [112] John M. Warman and Anick M. Van De Craats. Charge Mobility in Discotic Materials Studied by Pr-Trmc. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 396, No. 1, pp.

- 41–72, January 2003.
- [113] S. C. Tse, H. H. Fong, and S. K. So. Electron transit time and reliable mobility measurements from thick film hydroxyquinoline-based organic light-emitting diode. *J. Appl. Phys.*, Vol. 94, No. 3, p. 2033, 2003.
- [114] Takaaki Manaka, Eunju Lim, Ryoussuke Tamura, and Mitsumasa Iwamoto. Direct imaging of carrier motion in organic transistors by optical second-harmonic generation. *Nat. Photonics*, Vol. 1, No. 10, pp. 581–584, October 2007.
- [115] Takaaki Manaka, Fei Liu, Martin Weis, and Mitsumasa Iwamoto. Diffusion-like electric-field migration in the channel of organic field-effect transistors. *Phys. Rev. B*, Vol. 78, No. 12, p. 121302, September 2008.
- [116] D Yamada, T Manaka, E Lim, R Tamura, and M C N B358 Iwamoto. Probing of electric field in pentacene using microscopic optical second harmonic generation. *J. Appl. Phys.*, Vol. 103, No. 8, pp. 084118 ST – Probing of electric field in pentacene, 2008.
- [117] Martin Weis, Takaaki Manaka, and Mitsumasa Iwamoto. Origin of electric field distribution in organic field-effect transistor: Experiment and analysis. *J. Appl. Phys.*, Vol. 105, No. 2, p. 024505, 2009.
- [118] Dai Taguchi, Martin Weis, Takaaki Manaka, and Mitsumasa Iwamoto. Probing of carrier behavior in organic electroluminescent diode using electric field induced optical second-harmonic generation measurement. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 95, No. 26, p. 263310, 2009.
- [119] Le Zhang, Dai Taguchi, Jun Li, Takaaki Manaka, and Mitsumasa Iwamoto. Probing of interfacial charging and discharging in double-layer devices with a polyimide blocking layer by time-resolved optical second harmonic generation. *J. Appl. Phys.*, Vol. 108, No. 9, p. 093707, 2010.
- [120] Dai Taguchi, Shio Inoue, Le Zhang, Jun Li, Martin Weis, Takaaki Manaka, and Mitsumasa Iwamoto. Analysis of Organic Light-Emitting Diode As a Maxwell – Wagner Effect Element by Time-Resolved Optical Second

- Harmonic Generation Measurement. *J. Phys. Chem. Lett.*, Vol. 1, No. 5, pp. 803–807, March 2010.
- [121] Dai Taguchi, Tatsunori Shino, Le Zhang, Jun Li, Martin Weis, Takaaki Manaka, and Mitsumasa Iwamoto. Direct Probing of Photovoltaic Effect Generated in Double-Layer Organic Solar Cell by Electric-Field-Induced Optical Second-Harmonic Generation. *Appl. Phys. Express*, Vol. 4, No. 2, p. 021602, January 2011.
- [122] J. D. Morris, Timothy L. Atallah, Christopher J. Lombardo, Heungman Park, Ananth Dodabalapur, and X.-Y. Zhu. Mapping electric field distributions in biased organic bulk heterojunctions under illumination by nonlinear optical microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 102, No. 3, p. 033301, 2013.
- [123] Xiangyu Chen, Dai Taguchi, Takaaki Manaka, and Mitsumasa Iwamoto. Selective observation of photo-induced electric fields inside different material components in bulk-heterojunction organic solar cell. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 104, No. 1, p. 013306, 2014.
- [124] V Podzorov, E Menard, J. Rogers, and M. Gershenson. Hall Effect in the Accumulation Layers on the Surface of Organic Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 95, No. 22, p. 226601, November 2005.
- [125] T. Uemura, K. Nakayama, Y. Hirose, J. Soeda, M. Uno, W. Li, M. Yamagishi, Y. Okada, and J. Takeya. Band-like transport in solution-crystallized organic transistors. *Curr. Appl. Phys.*, Vol. 12, pp. S87–S91, December 2012.
- [126] Yusuke Kamura, Hiroo Inokuchi, and Yusei Maruyama. CHARGE-CARRIER MOBILITY MEASUREMENTS USING THE SURFACE-TYPE CELL FOR ORGANIC CRYSTALS. *Chem. Lett.*, Vol. 3, No. 3, pp. 301–305, 1974.
- [127] Masatoshi Kitamura, Tadahiro Imada, Satoshi Kako, and Yasuhiko Arakawa. Time-of-Flight Measurement of Lateral Carrier Mobility in Or-

- ganic Thin Films. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 43, No. 4B, pp. 2326–2329, April 2004.
- [128] Atsushi Kuwahara, Shigeki Naka, Hiroyuki Okada, and Hiroyoshi Onnagawa. Carrier mobility of organic thin films using lateral electrode structure with optical slits. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 89, No. 13, p. 132106, 2006.
- [129] Ryo Azumai, Masanori Ozaki, Hiroaki Nakayama, Takeshi Fujisawa, Werner F. Schmidt, and Katsumi Yoshino. Time of Flight Study on Carrier Generation and Transport in Discotic Liquid Crystal. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 366, No. 1, pp. 359–367, August 2001.
- [130] Takao Yoshikawa, Takashi Nagase, Takashi Kobayashi, Shuichi Murakami, and Hiroyoshi Naito. Analysis of time-of-flight transient photocurrent in organic semiconductors with coplanar-blocking-electrodes configuration. *Thin Solid Films*, Vol. 516, No. 9, pp. 2595–2599, 2008.
- [131] Sarah R. Cowan, R. A. Street, Shinuk Cho, and a. J. Heeger. Transient photoconductivity in polymer bulk heterojunction solar cells: Competition between sweep-out and recombination. *Phys. Rev. B*, Vol. 83, No. 3, p. 035205, January 2011.
- [132] T Tiedje and A Rose. A physical interpretation of dispersive transport in disordered semiconductors. *Solid State Commun.*, Vol. 37, No. 1, pp. 49–52, January 1981.
- [133] I G Hill, a Kahn, Z G Soos, and Jr. R.A. Pascal. Charge-separation energy in films of p-conjugated organic molecules. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 327, No. September, pp. 181–188, 2000.
- [134] Kristian O. Sylvester-Hvid. Two-dimensional simulations of CuPc-PCTDA solar cells: The importance of mobility and molecular π stacking. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110, pp. 2618–2627, 2006.
- [135] Antonio Facchetti. Semiconductors for organic transistors. *Mater. Today*, Vol. 10, No. 3, pp. 28–37, 2007.

- [136] Wilhelm Warta and Norbert Karl. Hot holes in naphthalene: High, electric-field-dependent mobilities. *Phys. Rev. B*, Vol. 32, No. 2, pp. 1172–1182, July 1985.
- [137] N. Karl, K.-H. Kraft, J. Marktanner, M. Munch, F Schatz, R Stehle, and H.-M. Uhde. Fast electronic transport in organic molecular solids? *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, Vol. 17, No. 4, p. 2318, 1999.
- [138] W Warta, R Stehle, and N Karl. Ultrapure, high mobility organic photoconductors. *Appl. Phys. A Solids Surfaces*, Vol. 36, No. 3, pp. 163–170, March 1985.
- [139] Jiro Tanaka. The Electronic Spectra of Aromatic Molecular Crystals. II. The Crystal Structure and Spectra of Perylene. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 36, No. 10, pp. 1237–1249, 1963.
- [140] Masahiro Kotani, Koji Kakinuma, Masafumi Yoshimura, Kouta Ishii, Saori Yamazaki, Toshifumi Kobori, Hiroyuki Okuyama, Hiroyuki Kobayashi, and Hirokazu Tada. Charge carrier transport in high purity perylene single crystal studied by time-of-flight measurements and through field effect transistor characteristics. *Chem. Phys.*, Vol. 325, No. 1, pp. 160–169, June 2006.
- [141] Hiroaki Iino, Jun-ichi Hanna, Richard J Bushby, Bijan Movaghar, and Benjamin J Whitaker. Hopping conduction in the columnar liquid crystal phase of a dipolar discogen. *J. Appl. Phys.*, Vol. 100, No. 4, p. 043716, 2006.
- [142] Masahiro Funahashi and Jun-ichi Hanna. High Carrier Mobility up to 0.1 cm²/Vs and a Wide Mesomorphic Temperature Range of Alkynyl-Substituted Terthiophene and Quaterthiophene Derivatives. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 436, No. 1, pp. 225/[1179]–235/[1189], June 2005.
- [143] Xiaobo Shen, Volodymyr V. Duzhko, and Thomas P. Russell. A study on the correlation between structure and hole transport in semi-crystalline regioregular P3hT. *Adv. Energy Mater.*, Vol. 3, No. 2, pp. 263–270, 2013.
- [144] Christian Dressel, Tino Reppe, Marko Prehm, Marcel Brautzsch, and Carsten Tschierske. Chiral self-sorting and amplification in isotropic liq-

uids of achiral molecules. *Nat. Chem.*, Vol. 6, No. 11, pp. 971–7, November 2014.