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

論文 / 著書情報 Article / Book Information

題目(和文)	 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							
1.2	有機半	幾半導体							
	1.2.1	結晶性有為	機半導体						
	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							
		1.2.3.1	液晶						
		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							
		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						
		1.2.4.3	再沈法						
		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						
1.3	電荷輸	送機構							
	1.3.1	バンド輸	送						

	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	助度	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	過渡光電泳	流測定法	41
2.1	序論.			41
2.2	異方性	への応用に	こ向けた測定法の考察.................	42
2.3	横方向	過渡光電波	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	アの再約	吉合		 • •	 	 •	51
2.4	結論.						 	 	 •	53
第3章	ペリレ	ン単結晶の	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 T	OF 法			 	 	 •	62
			横方向 TO	F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 T	OF法				 	 		75
3.4	結論.						 	 	 •	77
第4章	新規双	連続型キニ	ュービック液	晶の電荷		寺性				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	ウ試料1	Im3m	-Cub	 	 		86
	4.3.2	双連続型	キュービック	⊅試料 2	Ia3d-(Cub .	 	 		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、10⁻⁴Ωcm 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 10⁴ 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 ンにも興味が注がれた。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

 $\mathbf{5}$

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 sp₂ 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 10¹⁹- 10⁷Ωcm 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 Ωcm 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 sp² 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、スピンコート、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、無機の物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





(b)



(e)





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) ポリチオフェ 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.Heilmeier 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 スコチック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 >~ 6Å 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 cm²/ 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

カラムナー相

カラムナー相は、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 クしてカラムを形成する。カ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、カラム内で秩序 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} cm²/ Vs 程度である [50–53]

カラムナー相はカ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に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、カラムとカ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 カ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と、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ー疎水の分割を 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ミ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ック相の電気伝導はコアが自己組織化して構造を作る ことを考えると、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ある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はの精製法である。

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とき、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 ものも見つかり [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 ばならなく、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の活性化エネルギー 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。

$$\Delta \phi_{PF} = \left(\frac{e}{\pi \epsilon \epsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} F^{\frac{1}{2}}$$

$$= \beta_{PF} F^{\frac{1}{2}}$$
(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、

$$\ln \mu = SF^{\frac{1}{2}} \tag{1.2}$$

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。

$$\langle \mu \rangle = \mu_0 \exp\left\{-\frac{E_0 - \beta_{PF} F^{\frac{1}{2}}}{k_B T_{Gill}}\right\}$$

$$\frac{1}{T_{Gill}} = \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}$$
(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 は易動度一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 T₀ 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。

$$W_{ij} = \nu_0 \exp\left(-2\alpha r_{ij}\right) \exp\left\{-\frac{(E_j - E_i)}{k_{\rm B}T}\right\} \qquad (E_i < E_j) \qquad (1.4)$$
$$W_{ij} = \nu_0 \exp\left(-2\alpha r_{ij}\right) \qquad (E_i > E_j)$$

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の逆数を意味するパラメータである。

隣接するサイト同士がおのおの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。

 $(E_j - Ei) = \Delta E_{ij}$ 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

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

という温度依存性をもつ。ここで、T' は α を含む定数でり、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。

$$k = \frac{2\pi^2}{t} \sqrt{\frac{1}{4\pi\lambda k_{\rm B}T}} \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_{\rm B}T}\right)$$
(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。

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

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=2.9×10⁻⁴ (cm/V)^{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、

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

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

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

$$\mu_i \eta = \text{const.} \quad (\text{Walden } \mathbb{H})$$
 (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

$$D_i = \frac{1}{6\pi\eta r} \mathbf{k}_{\mathrm{B}} T$$
 (Stokes-Einstein の式) (1.11)

$$D_i = \frac{\mu}{e} \mathbf{k}_{\mathrm{B}} T$$
 (Nernst-Einstein の式) (1.12)

$$\mu\eta = \frac{e}{6\pi r} \tag{1.13}$$

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こっ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

$$-\left\langle \frac{dp}{dt} \right\rangle = -eF$$
$$= \frac{m^* \langle v \rangle}{\tau} \tag{1.14}$$

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

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

であり、この関係における比例係数が易動度 μ である。

$$\langle \mu \rangle = \frac{e\tau}{m^*} \tag{1.16}$$

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。

$$J = en\langle v \rangle \tag{1.17}$$

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

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

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

$$\Lambda \propto \frac{1}{T}, \quad v_{th} \propto (\mathbf{k}_{\rm B}T)^{\frac{1}{2}}$$

であるため、緩和時間は

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

式1.16より、易動度の温度依存性は、

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

$$B \propto t, \quad m^* \propto \frac{1}{\mu} \propto \frac{1}{t}$$

 $\mu \propto B$ (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

$$w \propto \exp\left(-\frac{E_a \pm eFr/2}{k_BT}\right)$$
 (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

$$\Delta w \propto \exp\left(-\frac{E_a - eFr/2}{k_BT}\right) - \exp\left(-\frac{E_a + eFr/2}{k_BT}\right)$$
$$= \exp\left(-\frac{E_a}{k_BT}\right) \left\{\exp\left(\frac{+eFr/2}{k_BT}\right) - \exp\left(-\frac{+eFr/2}{k_BT}\right)\right\}$$
(1.23)

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

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。

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

 $k_BT \gg eFr/2$ である場合、

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

と簡略化ができ、易動度が

$$\mu = \frac{\langle v \rangle}{F}$$
$$= \frac{er^2}{k_B T} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$
(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、

$$\langle v \rangle = \mu F \tag{1.28}$$

$$\frac{d}{\tau_{tr}} = \mu \frac{U}{d} \tag{1.29}$$

$$\therefore \mu = \frac{d^2}{U\tau_{tr}} \tag{1.30}$$

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、*T*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 に追随できなくなるため、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に使用する抵抗、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出にくくなっている。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 けることが出来ることがある。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出来る。



Fig.1.8 OFET の構造と電流電圧測定における回路

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

$$\sqrt{I_{SD,sut}} = \sqrt{\frac{WC_i\mu}{2L}} \left(V_G - V_T\right) \tag{1.32}$$

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。

$$j(F) = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon \frac{F^2}{L} \mu$$
 Mott-Gurney の式 (1.33)
易動度が電界に依存する Poole-Frenkel 効果を示す場合は

$$j(F) = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon \frac{F^2}{L} \mu(F)$$
$$= \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon \frac{F^2}{L} \mu(0) \exp(SF^{\frac{1}{2}})$$
(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一電極界面が 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 法の一種である [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

$$t_{max} = 0.787\tau_{tr} \tag{1.35}$$

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、

$$t_{tr} = d\sqrt{\frac{2}{\mu A}} \tag{1.36}$$

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

$$Y = G + iB \tag{1.37}$$

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

$$B = \frac{g\Omega^3}{6} \left\{ \frac{\frac{\Omega^2}{2} + \cos\Omega - 1}{\left(\Omega - \sin\Omega\right)^2 \left(\frac{\Omega^2}{2} + \cos\Omega - 1\right)^2} \right\}$$
(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、追随できなくなる。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。

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

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

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

in
$$\omega \Delta G = 0.48 t_{tr}^{-1}$$
 (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 ωΔ 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 ツカ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ー有機半導体 界面における電荷注入がある。それは、電極ー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

$$J(t) = \frac{en\mu F}{d} \int_{\mu Ft}^{d} dx$$
$$= ne\mu F\left(1 - \frac{t}{\mu F/d}\right)$$
(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 t₀ 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 t₁ におけるキャリアの分布を計算する。
- (4) キャリア移動前 t₀ と移動後の t₁ 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 t₀ から t₁ 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し行う。

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、µ0 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、

$$\mu_{\rm eff} = \mu_0 \frac{\tau_{\rm trans}}{\tau_{\rm trap} + \tau_{\rm trans}} \tag{2.2}$$

となる。ここで、 τ_{trans} はトラップされずにドリフトしていられる時間、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、

$$\frac{\tau_{\rm trans}}{\tau_{\rm trap}} = \frac{n_{\rm trans}}{n_{\rm trap}} \exp\left(-\frac{\Delta E_{\rm trap}}{k_{\rm B}T}\right) \tag{2.3}$$

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、 $\Delta E_{\text{trap}} \gg k_{\text{B}}T$ 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、 $\Delta E_{\text{trap}} \ll k_{\text{B}}T$ 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 $\Delta E_{\text{trap}} \ll k_{\text{B}}T$ とする。すると式 2.2 は

$$\mu_{\rm eff} \approx \mu_0 \frac{\tau_{\rm trans}}{\tau_{\rm trap}} \tag{2.4}$$

と近似でき、さらに式 2.3 によれば

$$\mu_{\rm eff} \approx \mu_0 \frac{n_{\rm trans}}{n_{\rm trap}} \exp\left(-\frac{\Delta E_{\rm trap}}{k_{\rm B}T}\right)$$
(2.5)

という関係があることがわかる。 $k_{\rm B}T$ のエネルギー範囲内における $\Delta E_{\rm trap}$ の 分布が均一であると仮定すると、 $\mu_{\rm eff}$ 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 t₀ 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、サイト内の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 て行い、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、

$$n(i,t_1) = \sum_{j=0}^{i} \left\{ f(i-j)n(j,t_0) \right\}$$
(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ケット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

$$n(\langle \mu_{\text{eff}} \rangle) = \exp\left(\frac{|\mu - \mu_{\text{center}}|}{\sigma}\right)$$
 (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くなっていることが わかる。



Fig.2.4 電荷キャリアの輸送と分散 (a) σ=0.5(b) σ=1.3(c) σ=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。電子一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。

$$\frac{dn_h}{dt} = \frac{dn_e}{dt} = -Rn_h n_e \tag{2.8}$$

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

$$n_h(i,t) = n_h(i,t) - Rn_h(i,t)n_e(i,t) - \beta n_h(i,t)$$
(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 t₀ 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 t₁ 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 t₀ と移動後の t₁ 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の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 Å, b=10.87 Å, c=10.31 Å, β =100.8 °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 Å, b=5.88 Å, c=9.65 Å, β =92.1°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 φ12 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、N₂ 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 ϕ 26 のガラス管を ϕ 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。

N₂ 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℃ 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、N₂のガスフローを流量 60mL/min で、昇 華用のヒーター温度は 210℃, 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作 製し、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 10µm 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



rotational speed /rpm

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 るなどに用いる。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う。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 kΩ 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 極性に応じて、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 ルを使用していても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つきづらい。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。

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

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

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。式の通り非常によい線系性が得られ、その傾きより平均易動 度は電子が 0.33、正孔が 0.12 cm²/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 のように見てみると、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

Auther	electron/ $\mathrm{cm}^2 \mathrm{V}^{-1} \mathrm{s}^{-1}$	$\rm hole/cm^2V^{-1}s^{-1}$	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

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

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。

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。

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

Table 3.2 α-ペリレン単結晶 易動度異方性

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 は、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 C₆₀ 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観点から考察した。

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

プで行われた。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) *Im3m*(b)*Ia3d* [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 渉からも見積もった。

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り、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℃/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* をとな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 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℃(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℃(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れもが式 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、等方相一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℃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、

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

$$\ln \mu = \ln \mu_0 + \left\{ -\left(\frac{2\sigma}{3k_{\rm B}}\right)^2 \frac{1}{T^2} \right\} + \left[C \left\{ \left(\frac{\sigma}{k_{\rm B}}\right)^2 \frac{1}{T^2} - \Sigma^2 \right\} F^{\frac{1}{2}} \right]$$
(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。

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} d 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	$\sigma/{ m meV}$	Σ	$C/(cmV^{-1})^{-0.5}$
Cub _{bi} (試料 1)	137	4.2-4.9	$(1.1-2.7) \times 10^{-4}$
Iso(試料 1)	83	2.3	$5.2{\times}10^{-4}$
$Col_{ro}(PTCBI-Si_2)$ [51]	43	1.57	4.7×10^{-4}
$Col_{rd}(PTCBI-Si_3)$ [51]	72	2.54	7.2×10^{-3}
$\operatorname{Col}_{h}(\operatorname{HAT6-NO2})$ [141]	102	—	—
Sm B(3-TTP-yne-4) [142]	47	1.9	$2.9 imes 10^{-3}$
Amorphous(rrP3HT) [143]	120	3.3	$7.9 imes 10^{-4}$

Table 4.1 に示すように Cub_{bi} では σ, Σ 共に比較的に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。このことからも、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°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ェ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。等方相一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 la3d-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 1.8×10^{-5} cm²/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℃ 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℃ におけるポジティブキャリ ア易動度は、1.8×10⁻⁵ cm²/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℃(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 cm²/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

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は、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 0.33cm²/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 測定の観点から考察した。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、試料の中で何かが起きている可能は示唆さ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)
- OJunichi Kougo, Masanori Yokoyama, Fumito Araoka, and Ken Ishikawa, "Construction of measurement system for laterlal 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、沢山の人と出会い、いろいろな話をすること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



参考文献

- 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, Thomsonwarme) und die Warmeleitung in einigen Elementen und Verbindungen und uber die experimentelle Prufung der Elektronentherien. 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. Heilmeier 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 singlecrystalline 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. Etzbachi, 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 cm2 V-1 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 Sergeyev, 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] 沓水祥一, 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. Strucural 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 liquidcrystalline 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 liquidcrystalline 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 sulfobetaine 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)-1,4phenylene 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. Schmeiβer, W. Jaegermann, Ch. Pettenkofer, H. Wachtel, A. Jimenez-Gonzales, J.U. von Schütz, H.C. Wolf, P. Erk, H. Meixner, and S. Hünig. 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 Müllen, 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 pterphenyl 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 Khaffaf. 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 photoexited charge carrier concentration and mobility in μc-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 lightemitting diode. J. Appl. Phys., Vol. 94, No. 3, p. 2033, 2003.
- [114] Takaaki Manaka, Eunju Lim, Ryousuke Tamura, and Mitsumasa Iwamoto. Direct imaging of carrier motion in organic transistors by optical secondharmonic generation. *Nat. Photonics*, Vol. 1, No. 10, pp. 581–584, October 2007.
- [115] Takaaki Manaka, Fei Liu, Martin Weis, and Mitsumasa Iwamoto. Diffusionlike 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 pentacen, 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, electricfield-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 cm 2 /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, Volodimyr 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.