

論文 / 著書情報
Article / Book Information

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

2019年度 博士論文

スメクチックE液晶相における電荷輸送特性

東京工業大学

物理電子システム創造専攻

新田 武父

目次

第 1 章	序論	1
1.1	背景	1
1.2	有機半導体の材料形態	2
1.2.1	アモルファス材料	2
1.2.2	結晶材料	4
1.2.3	液晶材料	5
1.3	有機半導体中の電荷輸送特性の現状	7
1.3.1	アモルファス材料	7
1.3.2	結晶材料	8
1.3.3	液晶材料	9
1.4	本研究の目的	13
1.5	本論文の構成	13
第 2 章	液晶材料及び物性評価方法	14
2.1	液晶材料 Ph-BTBT 誘導体	14
2.2	物性評価サンプル	17
2.2.1	液晶材料精製方法	17
2.2.2	測定サンプル作製方法	19
2.3	物性評価方法	21
2.3.1	液晶相の評価方法	21
2.3.2	電荷輸送特性評価	22
2.4	電荷輸送モデル	28
2.4.1	Gaussian Disorder Model (GDM)	28
2.4.2	Marcus 型の電子移動モデル	34
第 3 章	液晶材料の物性評価	37
3.1	液晶材料 Ph-BTBT-4S-3	37
3.2	液晶材料 Ph-BTBT-4O-3	41
3.3	側鎖へのヘテロ原子導入による SmE 相を示す温度領域拡大の考察	47
3.4	第 3 章のまとめ	48
第 4 章	低温域での電荷輸送特性	49
4.1	液晶材料の純度の重要性	49
4.2	液晶材料 Ph-BTBT-4S-3 の電荷輸送特性	52
4.2.1	過渡光電流波形	52

4.2.2	キャリア移動度の電界強度・温度依存性	55
4.2.3	Gaussian Disorder Model (GDM) による解析	57
4.2.4	室温より低い温度領域における Gaussian Disorder Model (GDM) による解析	58
4.3	液晶材料 Ph-BTBT-4O-3 の電荷輸送特性	60
4.3.1	過渡光電流波形	60
4.3.2	キャリア移動度の電界強度・温度依存性	62
4.3.3	Gaussian Disorder Model (GDM) による解析	64
4.4	第 4 章のまとめ	66
第 5 章	高温域での電荷輸送特性	67
5.1	室温より高い温度領域における Gaussian Disorder Model (GDM) による 解析	68
5.1.1	Ph-BTBT-4S-3	68
5.1.2	Ph-BTBT-4O-3	70
5.2	Marcus 型の電子移動モデルによる解析	72
5.2.1	Ph-BTBT-4S-3	72
5.2.2	Ph-BTBT-4O-3 における高温領域の電荷輸送特性の解析	74
5.3	Ph-BTBT-4S-3 と Ph-BTBT-4O-3 の比較	75
5.4	第 5 章のまとめ	76
第 6 章	結論	77
6.1	本研究のまとめと今後の展望	77
	参考文献	80
	本論文に関する論文および発表	84
	謝辞	86

第 1 章 序論

1.1 背景

現在，パーソナルコンピュータ（PC）などの従来のコンピュータだけでなく，スマートフォンやタブレットなど新たな携帯型の電子デバイスにおいても非常に多数の半導体素子が利用されており，現在の社会において普及されている電子デバイスのほとんどに半導体は欠かせない存在となっている。このような半導体の存在により社会において様々な機器の高機能化，それによる人々の暮らしがよりよくなってきた。今後のさらによりよい未来の実現には新たな機能を有する電子デバイス，半導体デバイスの進化が必要であり，そのような半導体デバイスを根幹となす新たな機能を有する半導体材料が必要不可欠となる。

最先端の集積回路に利用される半導体材料はシリコンの単結晶であり，シリコン単結晶成長後のシリコンインゴットをスライスすることでウエハー状にし，その表面に超微細な集積回路を作製している。一方，液晶ディスプレイや太陽電池など大面積が求められる電子デバイスにおいては，安価なガラス基板上に化学気相成長法やスパッタ法などのドライプロセスで水素化アモルファスシリコン，低温ポリシリコン，酸化物半導体などの半導体薄膜を製膜している。このような薄膜半導体材料は，電気的な性質が安定した半導体薄膜を実現するため，高品質な結晶膜を大面積均一に平坦に作製する技術が重要になる。無機半導体材料は凝集構造の構成単位が原子であり，半導体薄膜を製膜することは原子と原子を適切に結合させることが重要になる。そのため，電気特性のよい無機半導体薄膜を作製するには，300 [°C] 以上の高い温度が必要となる。

そのような原子の凝集構造を利用する無機半導体材料とは違う半導体材料として，分子の凝集構造を利用する有機半導体材料がある。この有機半導体においては弱い分子間力（ファンデルワールス力）で形成されているために，製膜プロセスは非常に低エネルギーで済み，ウェットプロセスや 100 [°C] 以下のほぼ室温に近い低温でのプロセスのため，安価なプラスチック基板の利用などが可能である。有機半導体を用いた電子デバイスとしては，現在，電子写真の有機感光体や有機 EL の電荷輸送層や発光層に実用化され，さらに印刷法で作製した集積回路の有機トランジスタや有機薄膜太陽電池などへの応用に向け研究が盛んにおこなわれている。一方で，有機半導体薄膜素子において，有機半導体材料自体の電荷輸送特性だけでなく，有機半導体分子と基板界面の特性，有機半導体分子と電極界面付近の特性などキャリア輸送だけでなく，キャリア注入に影響を及ぼしている問題点についての議論や研究も行われている [1],[2]。

また、安定な電氣的性質が得られる半導体デバイスを作るためには、トラップ準位となるような不純物や準位が少ない薄膜を均一に平坦にする技術が必要となる。有機半導体材料の電荷輸送特性評価の研究は古くから行われ、低分子結晶系では、水素化アモルファスシリコンの移動度に迫る高い移動度が単結晶の系で得られたが、生産上の難点があり実用化は難しかった。一方で分子分散ポリマーを用いたアモルファス系では、プリンターの感光ドラム（有機電子写真感光体）として実用化されている。アモルファス状態の有機半導体材料は均一な薄膜を工業的に生産できるが、有機トランジスタなどの他の電子デバイスへの応用には移動度が低いという難点がある。

有機半導体材料において、低分子結晶材料では、高品質な結晶を得ることができるが、均一で平坦性の優れている結晶薄膜を得ることは特にウエットプロセスでは難しい。これに対し高分子系材料では製膜性や耐熱性は優れているものの、結晶性が低いために高い移動度を示さない。近年示されている高移動度を示す高分子材料においても、結晶性の高い、高移動度を示す薄膜を得るためには高温でのプロセスが必要となり、また材料の精製など高分子材料特有の問題点がある。

1.2 有機半導体の材料形態

有機半導体デバイスはウエットプロセスでの安価で大面積薄膜の作製が可能であり、実用されている有機半導体材料は電子写真の感光体で利用されている分子分散ポリマーと有機 EL の電荷輸送層や発光層に利用されている低分子ガラス材料であり、両者ともにアモルファス材料が利用されている。また、有機トランジスタなど集積回路に利用されようとしている有機半導体材料は移動度の観点より結晶材料が主に検討されている。

1.2.1 アモルファス材料

1960年に有機高分子半導体材料として polyvinylcarbazole (PVK) が開発され [3]、その後、低分子有機半導体をバインダーポリマーで分散させた分子分散ポリマーや低分子の有機半導体ガラス材料が開発され [4]、電子写真の有機感光体や有機 EL の電荷輸送層に一般的に用いられるようになった。これらの有機半導体はアモルファス状態であり、分子配向がランダムであり、均一性、平坦性に優れた薄膜が容易に作製できるために、高分子を用いた PVK や分子分散ポリマーではウエットプロセスで主に製膜されている。一方、低分子有機半導体ガラス材料では、ドライプロセスである真空蒸着法で平坦なアモルファス膜を作製することができる。

これら高分子アモルファス材料の代表例である PVK (図 1.1(a)) ではホール移動度は $10^{-7} \sim 10^{-6} [\text{cm}^2/\text{Vs}]$ と小さいことが過渡光電流測定法より明らかになっている [5]。triphenylamine 誘導体 (TTA) など電荷輸送材料をバインダーポリマー (Polycarbonate:PC) に分散させた分子分散型ポリマー (図 1.1(b)) でも、過渡光電流測定法やインピーダンス

分光法によって求められた移動度は 10^{-6} [cm^2/Vs] 程度と小さい [6]。低分子有機半導体ガラス材料の代表例である N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine (TPD) (図 1.1(c)) では, 10^{-3} [cm^2/Vs] 程度のアモルファス材料の中では高い移動度を示す。これは, 分子間距離が近いことに起因しているものと考えられる。この TPD のように 10^{-3} [cm^2/Vs] 程度の移動度を示す材料もあるが, 多くのアモルファス材料はキャリアの移動度が $10^{-7} \sim 10^{-5}$ [cm^2/Vs] と非常に低いものの, アモルファス材料の形態では, デバイス作製プロセスの溶液塗布やインクジェットプリント技術などといったデバイス作製技術において, 低コストで大面積に均一に薄膜を作製することが可能という大きなメリットがあり, 大面積が求められる電子デバイスへの応用で広く利用されている。

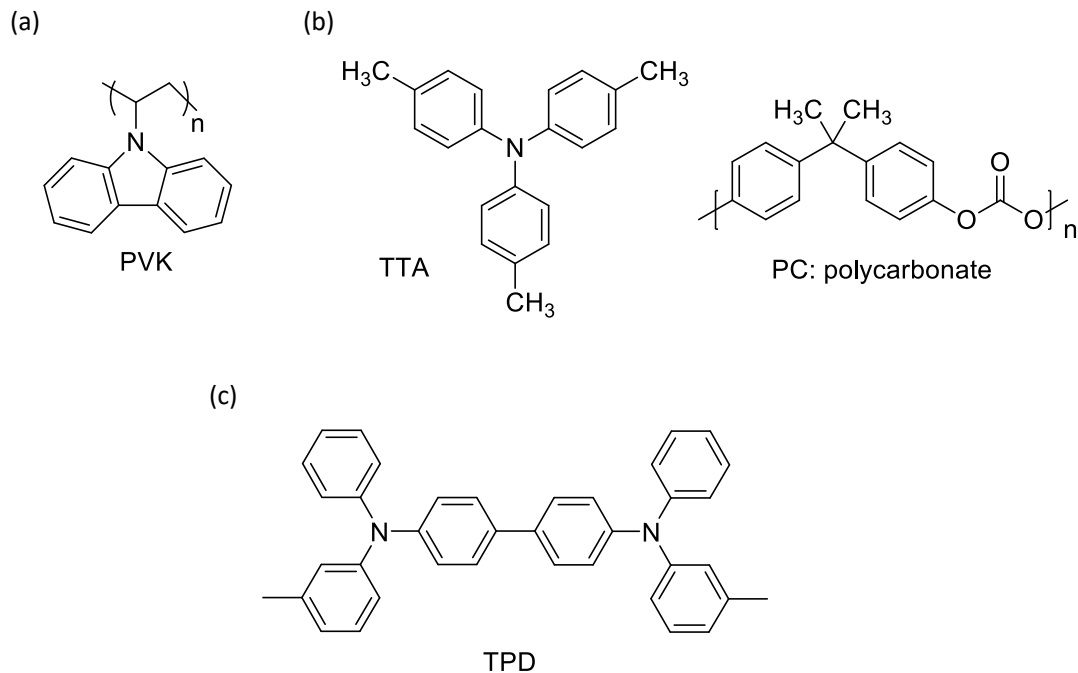


図 1.1: Chemical structures of typical amorphous materials. (a) polyvinyl carbazole (PVK), (b) Molecular doped polymer (TTA and PC), and (c) N,N'-Diphenyl-N,N'-di(m-tolyl)benzidine (TPD)

1.2.2 結晶材料

結晶とは有機半導体分子の配列が規則的に並び、長距離まで秩序を併せ持つ材料である。結晶には結晶方位がどの部分においても同じであり、結晶粒界（グレインバウンダリ）がない単結晶と、結晶粒のそれぞれで結晶方位が異なり、結晶粒界が存在する多結晶がある [7]。

太陽電池や有機トランジスタへの応用には結晶材料が期待されている。これらのデバイスが高移動度が求められるために、有機結晶材料は高い分子配向と秩序性があるため移動度が高くなることに起因している。しかしながら、移動度は $1\sim 10$ [cm^2/Vs] と高移動度が得られるが、単結晶や多結晶での応用であるため結晶化に伴い、半導体薄膜の均一化・平坦性が難しいという問題点がある。特に多結晶材料は配向秩序の異なる結晶の集まりであるため、結晶粒界では分子の配向が不連続であり、またグレインバウンダリではキャリアのトラップサイトとして働くため、電荷輸送における不利益な要因となってしまう。

代表的な結晶材料においてアントラセン（図 1.2(a)）はブリッジマン法による結晶成長とその単結晶評価を過渡光電流測定法によって移動度を測定した結果、約 $1\sim 3$ [cm^2/Vs] と高い移動度が報告されている [8]。また、ペンタセン（図 1.2(b)）は蒸着法によって多結晶薄膜におけるトランジスタ評価によって示された移動度は約 1 [cm^2/Vs] 程度であった [9]。そして、ルブレン（図 1.2(c)）においては物理気相成長法によって作成した単結晶薄膜を用いたトランジスタ評価において移動度が約 40 [cm^2/Vs] を示すことが報告された [10]。

これら結晶材料は高移動度が求められている有機トランジスタ（TFT）に研究や応用が進められている。

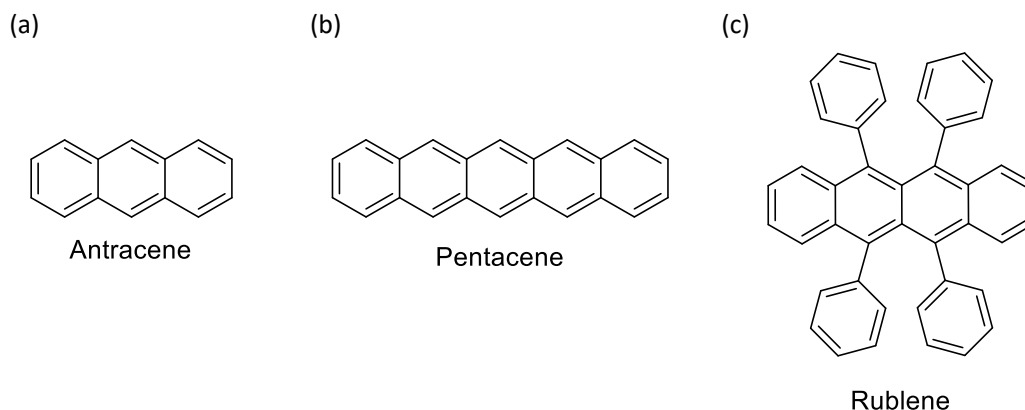


図 1.2: Chemical structures of typical crystalline materials. (a) Anthracene, (b) Pentacene, and (c) Rubrene

1.2.3 液晶材料

液晶とは、分子の占める位置および分子軸の方向が、結晶に見られる完全な規則性を持つ状態と等方性液体に見られるような不規則な状態との中間状態を示す物質であり、そのような状態のため液晶 (Liquid Crystal) という。したがって、液晶は一般にその様態が液体と同様な流動性を有する性質と、方向によって光学的性質が異なる光学異方性を兼ね備えた性質を示す材料である。

現在、この液晶性を発現する有機半導体は、溶液プロセスで大面積・均一性の半導体薄膜が容易に作製でき、液晶相による分子が自発的に配向、凝集することでアモルファス材料に比べて移動度の飛躍的な向上が期待できるため着目されるようになった。今後、電子写真の高速化や有機 EL の高効率化 (低消費電力化)、さらには高速で動作する有機集積回路や高効率の有機薄膜太陽電池を実現する材料としては、ウェットプロセスでの安価で大面積均一に半導体薄膜の作製が可能でありまた高移動度を示す材料が望ましく、アモルファス材料のように平坦性・大面積均一化が容易でありながら、結晶材料のように高い分子配向とその秩序性を併せ持つ材料として、液体のように流動性を有しながら結晶のように自己組織的に分子が凝集配向する「液晶」が注目されている。

液晶性有機半導体の研究初期においては、分子が自発的に並ぶ液晶材料は、アモルファス材料のような平坦性・大面積均一性を有しながら、分子が自発的に並ぶことで、アモルファス材料と結晶材料の問題点を克服できる材料として注目され検討され、研究されてきた。しかしながら、当初、検討されていた液晶材料は液体性の強い、ネマチック液晶がほとんどであり、そのキャリアの伝導は分子自身が動くイオン伝導であった。

しかし、1990年代にバイロイト大学の Haarer らによってトリフェニレン液晶（図 1.3 (a)）のカラムナー相 [11] や東工大の半那らによってフェニルベンゾチアゾール液晶（図 1.3 (b)）のスメクチック相 [12][13] における電荷輸送が、電子性伝導であることを過渡光電流測定法（Time-Of-flight:TOF 法）により確立され、液晶物質は高品質な有機半導体材料の一つとして認知されるようになった。その後、さまざまなスメクチック液晶相 [14],[15] やカラムナー相 [16] での電荷輸送が評価されや、さらには液体性の強いネマチック相 [17] まで電子性伝導が確立され、有機アモルファス材料や有機結晶材料とは異なる電荷輸送特性が明らかにされてきた。液晶材料は、平坦性・均一性の高い薄膜を形成しやすいというアモルファス材料に近いプロセス上のメリットを持ちながら、結晶材料のように高い分子配向とその秩序性を併せ持つため高移動度を示す有機半導体材料として位置づけられている。

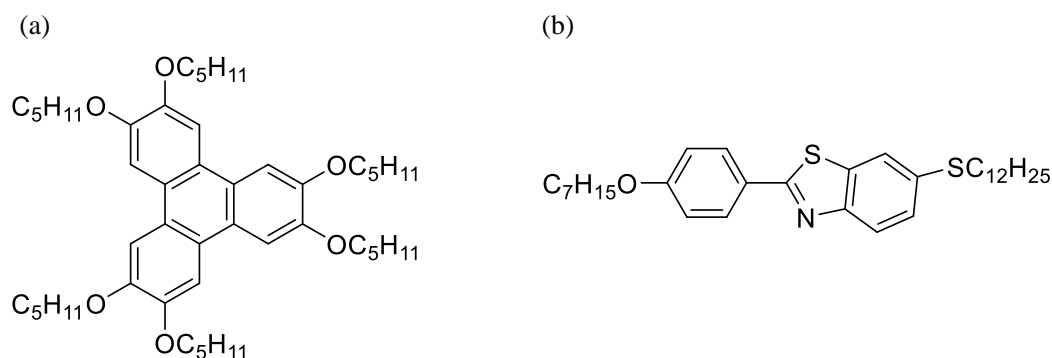


図 1.3: Chemical structures of (a) Triphenylene and (b) Phenyl-benzothiazole derivatives.

1.3 有機半導体中の電荷輸送特性の現状

有機物は一般に抵抗率が高く多くは絶縁体である。しかし、有機物は全く電気を通さないのではなく、無機物に比べキャリア密度が小さくキャリアの移動度が小さいため絶縁体と言われている。キャリア密度は低いものの、光や電極からの注入によりキャリア密度を大きく変化させ、導電率を桁で変化させることも可能であり半導体として利用することもできる。

1.3.1 アモルファス材料

主に電子写真の感光体で用いられている前述の有機アモルファス材料である polyvinyl-carbazole (PVK) [3] や分子分散ポリマーの移動度は、一般に 10^{-5} [cm^2/Vs] 程度と小さい [18]。有機 EL で利用されている TPD などの低分子ガラス材料など [4] の有機アモルファス材料の移動度は比較的高いものの、 10^{-4} [cm^2/Vs] 程度である。

これらの有機アモルファス材料において、正孔・電子は有機半導体分子の最高被占軌道 (HOMO)・最低空軌道 (LUMO) 間をホッピングする電荷輸送である。これら有機アモルファス材料における移動度は電界強度の平方根の指数関数に依存し、アレニウス型に近い温度依存性を示すことが実験的に示された。この有機半導体における電荷輸送特性の理解は、電子写真感光体などで利用する際に重要であり、当初は、Gill らにより経験式が式 1.1 のように示された [5]。

$$\mu = \mu_0 \exp \left(-\frac{E_0 - \beta_{PF} \sqrt{F}}{kT_{eff}} \right) \quad (1.1)$$

$$\frac{1}{T_{eff}} = \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}$$

k は Boltzmann 定数、 F は電界強度、 E_0 は $F = 0$ における活性化エネルギー、 T_0 は各電界強度において Arrhenius plot が一点で交わる温度、 μ_0 は $T = T_0$ における移動度である。この電界強度依存性は、帯電したサイトが形成するクーロンポテンシャルを仮定した Poole-Frenkel 効果と同じであるが、実際のアモルファス有機半導体中に帯電したサイトは存在しない。

その後、電荷輸送準位がガウス型の分布を仮定し、その中での電荷輸送をモンテカルロシミュレーションにより解析しガウシアンディソオーダーが提唱された。この電荷輸送モデルでは帯電したサイトがなくとも、キャリア移動度が Poole-Frenkel 的な電界強度依存性を示し、有機アモルファス材料における移動度の温度・電界強度依存性の振る舞いが理解できるようになった [3]。

1.3.2 結晶材料

結晶は、分子配向の秩序性が最も高く、分子配向や重心の秩序性が三次元に長距離にわたって存在し、分子のパッキングが密である。

その中でも単結晶では結晶粒界や不純物の影響がないため、キャリアの移動度が高く、アントラセンの単結晶を用い過渡光電流測定法で評価した結果では、室温で移動度が $3 \text{ [cm}^2/\text{Vs}]$ [19]、ルブレ単結晶を用いた有機トランジスタにおいて移動度が $40 \text{ [cm}^2/\text{Vs}]$ を示すことが報告されている [10]。これらの材料におけるキャリア移動度は負の温度依存性を示し、バンド伝導におけるフォノン散乱による温度依存性が現れていると考えられている。

一方で、真空蒸着法で作製されるペンタセンなどの多結晶薄膜は小さな単結晶が凝集した状態の結晶材料である。小さな単結晶内では分子の結晶性、配向秩序性は通常の単結晶と同じく高いが、小さな単結晶の結晶軸が異なった状態で接触してできる結晶粒界（グレインバウンダリ）が存在し、電荷輸送のトラップサイトとして存在してしまうため、移動度は単結晶よりも低くなってしまふ。ペンタセンは棒状の分子であり真空蒸着法で基板に対して垂直に配向し、Layer-by-layer の成長を行うため、結晶粒界における結晶方位の不一致は小さく、ペンタセンの有機多結晶薄膜を用いた有機トランジスタにおいて、移動度が $1 \text{ [cm}^2/\text{Vs}]$ を超える高い移動度が実現できることが明らかとなっている。

これら結晶材料での電荷輸送はバンド伝導であるものの、有機分子間の弱い分子間力による凝集力のためにバンド幅が狭く、バンド伝導とはいえ室温付近では熱による擾乱が大きく、キャリアの移動度は $1\sim 20 \text{ [cm}^2/\text{Vs}]$ 程度である。しかし、この移動度は有機アモルファス材料より数桁高く [20][21]、負の温度依存性が現れるなど、ホッピング伝導で理解される有機アモルファス材料の電荷輸送とは大きく異なる。

1.3.3 液晶材料

液晶物質の典型的な移動度は $10^{-4} \sim 10^{-1} [\text{cm}^2/\text{Vs}]$ であり、電荷輸送は有機アモルファス半導体材料と同様に、キャリアが分子間を移動するホッピング伝導であると考えられている [22]。

液晶材料の中でも、棒状の液晶物質の位置の秩序がなく異方性だけを持ったネマチック相と、位置の秩序性を持ち、またレイヤー構造をなしているスメクチック相がある。さらに、このスメクチック相の中には様々な液晶相があり、配向秩序性が結晶相に近い液晶相もある。このスメクチック液晶材料は、基板上で分子配向を容易に制御でき、レイヤー構造を形成しているため薄膜作製の容易性と高移動度化が期待される液晶相である。

この高移動度が期待されるレイヤー構造を形成しているスメクチック相の種類などについて説明する。

スメクチック液晶相は、レイヤー内の分子の配置により、いくつもの種類が存在する。図 1.4 に示すようなスメクチック液晶相を例としてみると、一般にレイヤー内の分子の配置がランダムである液晶相は秩序性が小さく、いわば二次元の液体のようでありスメクチック (Sm) A 相や SmC 相などがありこれらの液晶相はネマチック液晶相のように液体性の強い低秩序の液晶相である。一方で、レイヤー内で分子が並びに秩序性を持つ、結晶相に近い高秩序の液晶相があり、代表的な液晶相に SmB 相や SmE 相などがある。

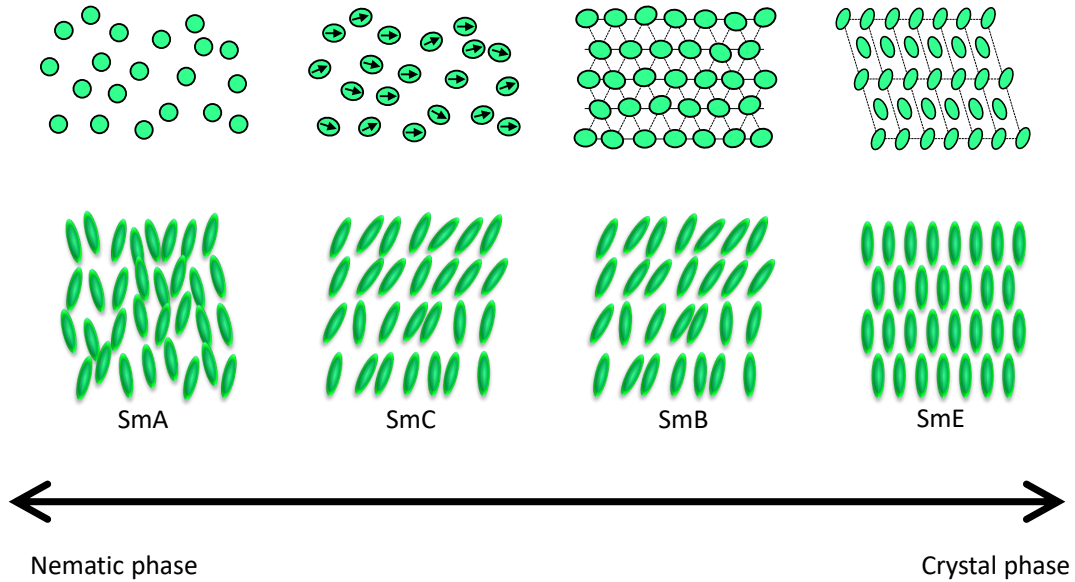


図 1.4: Various types of smectic liquid crystal phases.

一般に、分子配置の秩序性が高い液晶相ほどキャリアの移動度は高く、これらの液晶相では、 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ [cm^2/Vs] の高移動度を示し、溶液プロセスでの薄膜大面積均一製膜が可能でありながら、結晶材料に次ぐ高い移動度を利用できる実用的な有機半導体材料として興味を持たれている。

キャリアの移動度が $10^{-2} \sim 10^{-1}$ [cm^2/Vs] の高移動度を示し、有機半導体材料として興味を持たれているスメクチック液晶相における電荷輸送特性評価の現状について述べる。

多くのスメクチック液晶の電荷輸送特性の評価は、室温から 100 [$^{\circ}\text{C}$] 付近の狭い温度領域で測定され、キャリアの移動度の挙動は電界強度や温度にほとんど依存しない [23],[24],[25]。このため、正確な電荷輸送の解析が困難であり、Gaussian Disorder Model (GDM) [26] を前提としたシミュレーションのみで電荷輸送特性の評価が行われている [27]。

一方で、室温以下の温度領域での電荷輸送特性の測定評価は極めて限られているがいくつか検討されており、室温以下の温度領域ではキャリアの移動度の挙動は電界強度、温度依存性が現れることが円盤状液晶ではトリフェニレンダイマー (図 1.5 (a)), 棒状液晶ではターチオフエン誘導体 (図 1.5 (b)) で報告されている [28],[29],[30]。この例では、実験データの解析により、その電荷輸送特性はアモルファス材料と同様に、Gauss 型に分布した状態密度の局在準位間をホッピング伝導するモデルである GDM によって説明されている [26]。

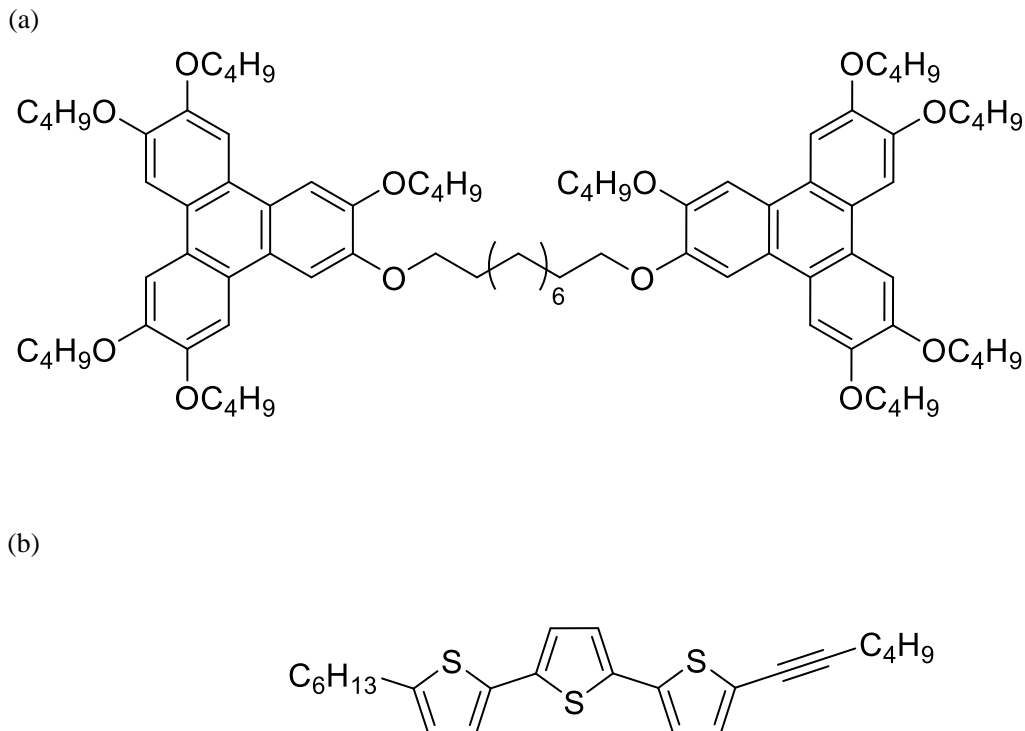


図 1.5: Chemical structures of (a) triphenylene dimer and (b) terthiophene derivatives.

しかし、液晶相における電荷輸送特性の測定データの解析に基づく研究は実際に難しく、その原因は、ほとんどの液晶物質が室温以上の狭い領域のみでしか液晶相を示さず、さらに移動度の電界強度、温度依存性を示さないことから、解析が困難となっている。特に高移動度が期待される SmE 相においては、室温以下の温度領域で幅広く SmE 相を示す物質は数少なく、詳細な電荷輸送特性を調べた系としては、ターチオフエン誘導体の一例のみである [29]。

近年、当研究室において有機トランジスタ用の材料として開発した、フェニルベンゾチエノベンゾチオフェン (Ph-BTBT) 誘導体である Ph-BTBT-10 は、結晶薄膜で高移動度 (~ 10 [cm^2/Vs]) を示すだけでなく、 140 [$^{\circ}\text{C}$] 以上の温度領域で高秩序の液晶相である SmE 相を発現することが報告された [31]。

しかしながら、一般にこのような縮環構造を持つ液晶材料において、SmE 相を示す幅広い温度領域を有する材料が少なく、Ph-BTBT-10 の SmE 相は加熱過程で 143 [$^{\circ}\text{C}$] から 210 [$^{\circ}\text{C}$]、冷却過程でも 210 [$^{\circ}\text{C}$] から約 100 [$^{\circ}\text{C}$] と温度域は広くなく、特に室温以下では結晶相になるために SmE 相の詳細な電荷輸送特性は評価されていないのが現状である (図 1.6 参照)。

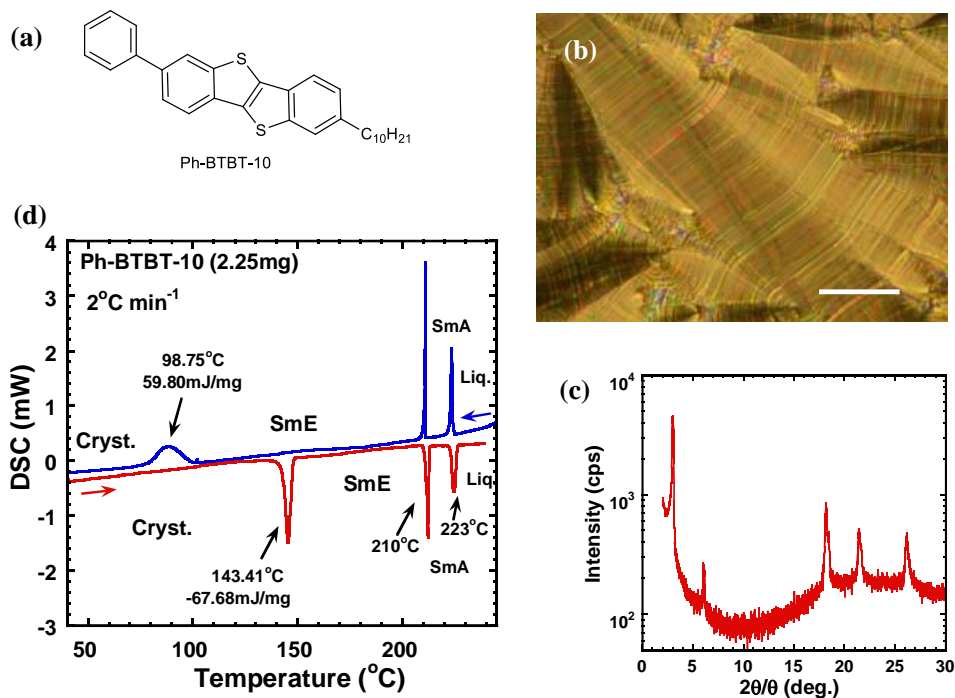


図 1.6: Molecular structure, phase transition behavior, and liquid crystal structures of Ph-BTBT-10: (a) molecular structure, (b) texture as determined by polarized optical microscopy at 150 [$^{\circ}\text{C}$], (c) XRD pattern of a liquid crystalline film exhibiting a polydomain texture acquired at 160 [$^{\circ}\text{C}$] in an out-of-plane configuration, (d) DSC curves obtained at 2 [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$].

1.4 本研究の目的

本研究の目的として、コア部に縮環構造を有する Ph-BTBT 誘導体の高秩序の液晶相である SmE 相における電荷輸送特性の解析を目的とする。

この研究によって、まだ明らかにされていないコア部に縮環構造を有する Ph-BTBT 誘導体の結晶構造に近い高秩序の液晶相である SmE 相の電荷輸送特性の特徴を明らかにすることにより、液晶相の電荷輸送特性が解明される、有機デバイスの応用への土台となることを期待した。

1.5 本論文の構成

本論文の構成は以下のとおりである。第 1 章では本論文の背景として、有機半導体種類と液晶性有機半導体の特徴、高秩序の液晶相である SmE 相に言及し、本研究として縮環構造の Ph-BTBT 誘導体の SmE 相における電荷輸送特性を明らかにすることであることを述べた。

第 2 章では本論文で重要な幅広い温度領域を形成する Ph-BTBT 誘導体の分子設計指針とサンプル作製方法、物性、電荷輸送特性評価方法について言及した。

第 3 章では 2 つの Ph-BTBT 誘導体の相転移挙動を示し目的の SmE 相を示す温度域について言及した。

第 4 章では Ph-BTBT 誘導体の SmE 相における電荷輸送特性を過渡光電流法により評価し、特に室温以下での移動度の電場温度依存性より、Gaussian Disorder model での解析を行った。

第 5 章では、Ph-BTBT 誘導体の SmE 相における室温以上での電荷輸送特性の評価を行い、Marcus の電子移動の理論に基づく解析を行った。

第 6 章では、本研究をまとめて結論を述べた。

第 2 章 液晶材料及び物性評価方法

本章では，本実験で用いた液晶性有機半導体材料 Ph-BTBT 誘導体である Ph-BTBT-4S-3 と Ph-BTBT-4O-3 の化学構造や，実験サンプルの作製方法，各種評価方法についてまとめる。

2.1 液晶材料 Ph-BTBT 誘導体

一般に，スメクチック E (SmE) 相等の高秩序の液晶相は，凝集構造が結晶構造に近い液晶相であるため，レイヤー構造内の π 電子共役部位は，結晶の様に重心位置が固定されているが，アルキル側鎖部は，液体の様に自由に運動している [32]。一方，結晶相はアルキル側鎖部も重心位置が固定されている。

このことから，結晶化を妨げ，且つ SmE 相等の高秩序の液晶相を維持する為には，アルキル側鎖部の結晶化を抑えることが重要であると考えられる。液晶相温度の拡大を狙い，アルキル側鎖部に自由度を与える為，アルキル側鎖部の途中で結合角やボンド長が異なる構造を形成する誘導体を設計し合成を行った。

そこで，SmE 相を発現する高秩序の液晶材料である Ph-BTBT 誘導体において，側鎖の途中にある CH_2 基を硫黄原子に置換した Ph-BTBT-4S-3 と酸素原子に置換した Ph-BTBT-4O-3 を設計し合成した [33]。各化合物の化学構造式を図 2.1, 図 2.2 に示す。また Ph-BTBT 誘導体のアルキル側鎖部に置換した原子の結合角やボンド長を，表 2.1 に示す。

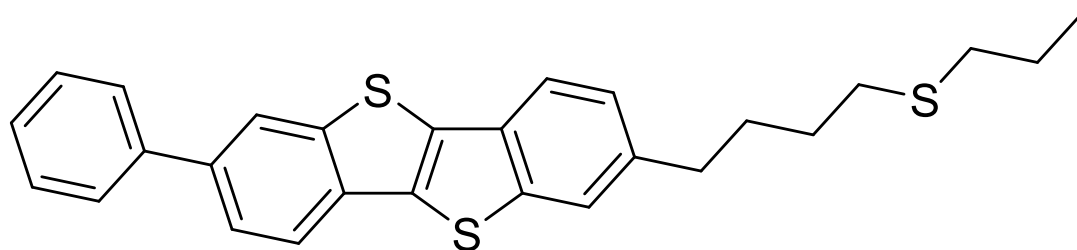


図 2.1: Chemical structure of Ph-BTBT-4S-3.

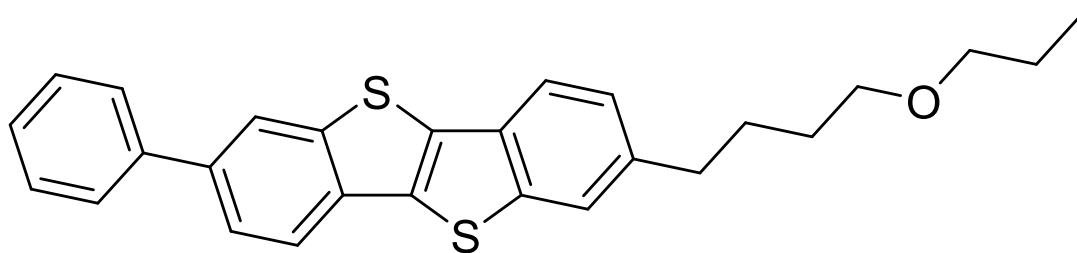


図 2.2: Chemical structure of Ph-BTBT-4O-3.

表 2.1: Bond angle and bond length of liquid crystal materials.

置換原子	Bond angle [deg.]	Bond length [pm]
炭素原子 (C)	109	154
硫黄原子 (S)	104	183
酸素原子 (O)	109	143

また, Ph-BTBT-4S-3 と Ph-BTBT-4O-3 の 2 つの液晶材料を評価することにより, アルキル側鎖部の一部を硫黄原子や酸素原子に置換することにより, 双極子モーメントの違いによる DOS の分布幅 σ への影響, また再配置エネルギー λ への影響が考えられる。一般に永久双極子は DOS の分布幅 σ に比例することが, アモルファス材料では知られている [34]。量子化学的手法である Gaussian09 (B3LYP/6-311G(d,P)) [35] により求められた, 永久双極子と再配置エネルギー λ を表 2.2 に示す。

表 2.2: Gaussian09 calculations of permanent dipoles and reorganization energies.

液晶材料	双極子モーメント	再配置エネルギー [eV]
Ph-BTBT-4S-3	1.5 D	0.18
Ph-BTBT-4O-3	1.0 D	0.25

2.2 物性評価サンプル

2.2.1 液晶材料精製方法

液晶材料中に含まれる微量の不純物として、イオン伝導を引き起こし暗電流が大きくなってしまいうイオン性不純物と、トラップとなる準位を形成する中性不純物が考えられる。これらの不純物によって暗電流が大きくなってしまい光電流が検出できなくなることや、キャリアが電荷輸送の途中でトラップにつかまり脱トラップできない状態になること、また光励起状態の液晶分子から正電荷が不純物分子に移動しキャリア自体が生成できていないといったことが考えられる、本来の電荷輸送特性評価が行うことが困難になる。そこで、液晶材料の精製を行い、不純物を極力減らし、純度の高い液晶材料を用いることで、内因的な電荷輸送特性の解析を行うこととした。

精製方法はカラムクロマトグラフィーおよび再結晶による精製を行った。

2.2.1.1 カラムクロマトグラフィー

本研究で行ったカラムクロマトグラフィーは、充填剤にシリカゲルをもちいて物性の極性の違いにより分離を行う、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行った。手順は以下のとおりである。この精製方法によって、材料の合成時に含まれる不純物の分離を行った。

～ 用意するもの ～

- カラム管
- シリカゲル 60 球状 (ビーズサイズ 100 ~ 200 [μm])
- 脱脂綿
- トルエン (HPLC)
- トルエン (HPLC) に溶かした液晶材料

～ 手順 ～

- (1) カラム管の根元に脱脂綿を詰め、カラム管からシリカゲルや無水硫酸ナトリウムの粉が落ちないことを確認する。
- (2) 無水硫酸ナトリウムを入れる。
- (3) トルエン (HPLC) を入れる。
- (4) シリカゲルを入れる。(攪拌しながら、少量ずつ入れる。)
- (5) ビーカーを下口に置き、余分なトルエンを除く。(シリカゲルの上面付近を目安に)

- (6) 無水硫酸ナトリウムを入れる。
- (7) トルエン (HPLC) に溶かしておいた液晶材料をカラム管に入れ、溶媒トルエン (HPLC) を加えていき流していく。この時、無水硫酸ナトリウムの面が乾かないように注意する。
- (8) カラム管から溶液をビーカーで 50 [mL] づつ分けながら集め TLC 評価を行い、目的の化合物が現れるスポットのみの溶液を集める。
- (9) 回収した溶液をエバポレーターにより溶媒を蒸発させ目的の化合物を取り出す。

カラムクロマトグラフィーによって精製された液晶材料の純度をさらに高くするため、再結晶を行った。

2.2.1.2 再結晶

再結晶の手順は以下の通りである。

- (1) エバポレーターで掛け集めた液晶材料にエタノールを入れ、ヒーターによって温めながら溶かす。
- (2) しばらく放置し、冷却させ再結晶化させる。
- (3) 再結晶した液晶材料を濾過する。
- (4) 濾過後、材料を計量し、蒸留したシクロヘキサンと混ぜ、ヒーターによって温めながら溶かす。
- (5) 温めた溶液を、冷めないうちにミルポワフィルター (0.2 [μm]) に通し、濾過する。
- (6) 濾過後、しばらく放置し冷却させ再結晶化させる。
- (7) 再結晶した液晶材料を濾過する。
- (8) 濾過後、液晶材料を計量し、真空引きを行い (3 時間以上)、余分なシクロヘキサンを十分飛ばす。

最初に用いたエタノールを溶媒として用いることにより、エタノールに析出しやすいイオン性不純物を除去し、最後にシクロヘキサンを溶媒として用いて再結晶化の際の掃き出し効果により、微量のトラップ準位を形成する中性不純物の除去を行った。

この精製方法で精製した液晶材料に含まれる不純物の濃度を ppm オーダーにすることにより、高純度の液晶材料を用いて、液晶材料における電荷輸送特性の評価を行うことが可能となった。

2.2.2 測定サンプル作製方法

液晶材料における電荷輸送特性評価に用いる測定サンプルは、Indium Tin Oxide (ITO) 電極付きガラス基板（電極面積 16 [mm²]）のサンドイッチ型の液晶セル構造を選んだ。

2.2.2.1 基板洗浄

本実験で用いたガラス基板の洗浄における洗浄方法は、以下の手順で行った。

- (1) 中性洗剤を用いて超音波洗浄（5 [min]）
- (2) 超純水で超音波洗浄（5 [min]）を 2 回
- (3) 2-プロパノールで超音波洗浄（5 [min]）
- (4) アセトンで超音波洗浄（5 [min]）
- (5) 2-プロパノールで超音波洗浄（5 [min]）
- (6) UV オゾンクリーナーで洗浄（20 [min]）

この洗浄工程で基板を洗浄し、電極など電氣的なショートの原因となる細かいパーティクルや、イオン性と油脂性の不純物を除き、最後に UV オゾン洗浄により残留不純物を除去し、分子を基板に対して水平に配向させやすいように、基板表面がぬれやすい状態にした。

本実験で用いる基板は、全てこの基板洗浄工程を行った基板を用いて行った。

2.2.2.2 液晶セル

電荷輸送特性評価に用いる液晶材料の測定サンプルセルは、Indium Tin Oxide (ITO) 電極付きガラス基板（電極面積 16 [mm²]）2 枚を、セル厚をマイクロビーズスペーサーにて制御し、サンドイッチセル構造のガラス基板セルを作製した。2 枚のガラスセルはマイクロビーズスペーサーを分散させた紫外線硬化ボンドを用いて貼り合わせを行った。

作製したガラスセルへの液晶材料の注入は、液晶材料の等方相温度に加熱したガラスセルに液晶材料をのせ、液晶材料の等方相となる温度まで加熱し相転移させ、毛細管現象によって、液晶セルギャップ中に注入され、2 つのガラスセルの電極間に液晶材料が浸透、注入され液晶セルを形成した（図 2.3）。

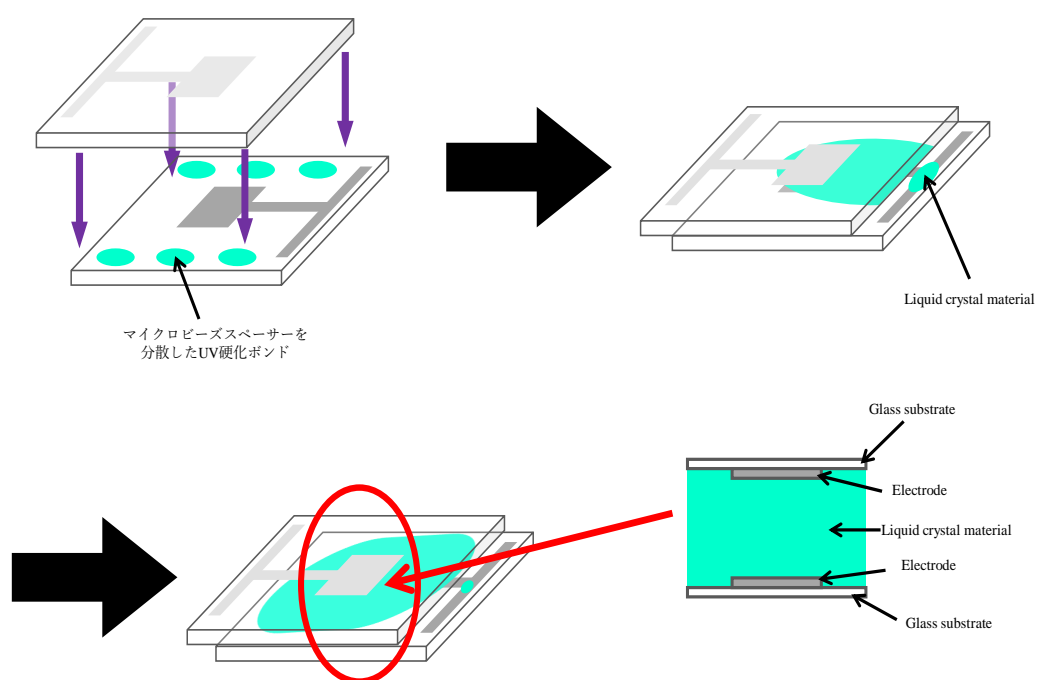


図 2.3: Liquid Crystal Cell.

2.3 物性評価方法

2.3.1 液晶相の評価方法

2.3.1.1 示差熱量測定

示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry : DSC) は、一定の温度変化となるように試料に熱量を加え、標準試料と測定試料の加えた熱量差を測定し、試料の状態変化による吸熱量や発熱量を測定し、構造の相転移や結晶化を評価することが可能な測定法である。本研究の測定では、DSC-60 (島津製作所) を用いた。アルミニウムクランプセルに数 mg の液晶材料を入れ測定サンプルとした。窒素ガス雰囲気下で 10 [°C/min] のレートで測定を行った。室温以下の冷却には液体窒素で冷却させた。

2.3.1.2 偏光顕微鏡観察

偏光顕微鏡は物質の屈折率の異方性を、顕微鏡像の明暗や色の違いとして捉える手法であり、液晶材料の研究においては必ず用いられる。液晶分子は光学的異方性を持っており、液晶材料中を透過した光の位相を変える為、この偏光顕微鏡は 2 枚の直交した偏光子の間に液晶材料を置き、偏光の位相のずれを観測し、各液晶相の特徴的な偏光顕微鏡像を観測することにより、液晶相の類推が可能である。本研究における観察は、OPTIPHT 2-POL (NIKON) を用いて行い、温度制御下の測定で観測するため、ホットステージ (METTLER TOLED 製 FP82HT) 上にガラス基板で挟み込んだ液晶サンプル置き、各液晶相の構造観察を行った。

2.3.1.3 X線回析

X線回析法 (X-ray Diffraction : XRD) は、一定波長の X線を試料に照射すると、X線は、物質の原子または分子の配列がつくる周期構造によって、物質特有の回析パターンを示す。XRDによって得られたこの回析パターンより、物質の構成している成分の格子定数や結晶性、配向性の評価が可能な測定方法である。本研究ではリガク社製 RAD2Bを用いて XRD測定を行い、各液晶相における分子の凝集構造の解析を行った。

Braggの反射式 (式 2.1) より式 2.2 に変形して、格子面の間隔である d を求めた。ここで λ は光の波長であり、 θ は格子面と入射光のなす角である。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (2.2)$$

2.3.2 電荷輸送特性評価

電荷輸送特性の評価をする方法としては、レーザー光などの光によって生成されたキャリアが、外部電界によって半導体内を移動する電荷の輸送を評価する過渡光電流測定 (Time-of-flight : TOF) 法や、高電界を印加することにより発生した空間電荷制限電流からキャリアの移動度を見積もる SCLC (Space charge limited current) 法、電界効果トランジスタを作製し、キャリアのドリフト移動度を算出する FET (Field effect transistor) 法、物質中に流れる電流に垂直に磁界を掛けると、電流と磁界に垂直な方向に電界が生じる現象 (ホール効果) からキャリアのドリフト移動度を算出する Hall 測定などがあるが、本研究では、サンプル長に渡って走行する電荷の輸送を直接評価できる方法であり、有機材料における電荷輸送評価に有用な方法である理由から、TOF 法を用いた。

2.3.2.1 過渡光電流測定法 (Time-of-flight 法)

キャリア移動度は単位電界強度あたりのキャリア速度を表したものである。故に電界強度印加下のキャリアの速度を測定すればキャリア移動度を算出することができる。キャリアの速度の算出は、キャリアがサンプルを横断するのに要した走行時間 (Transit time) を測定し、サンプル厚で割ることで求まる (式 2.3)。

$$v = \frac{d}{t_{\tau}} \quad (2.3)$$

ここで、 v はキャリアの速度 [cm/s]、 d はサンプル厚 [cm]、 t_{τ} [sec] はキャリアの走行時間である。

TOF 法で測定する場合、サンプルに電界を印加しパルス的にレーザー光などの光をサンプルに照射しキャリアを生成させ、サンプルに外部回路を接続し、その外部回路に流れる変位電流をデジタルオシロスコープでモニターする。光照射に用いられる励起光源としては、キセノンフラッシュランプや窒素レーザーがよく用いられており、本研究では窒素レーザーを用いて行った。

本研究では図 2.4 に示すような、実験系で過渡光電流測定を行う。液晶材料を注入した電極付きガラス基板サンドイッチ構造の液晶セルの片側の電極側から、試料が吸収する波長のパルスレーザー光を照射する。光照射後に電極界面付近の分子が光吸収、励起状態になり、キャリアが生成され、電界を掛けることにより対向電極にキャリアが輸送され、そのことにより、過渡光電流として外部回路に電流が流れ、その電流値を試料に直列に設置した抵抗の両端の電位をデジタルオシロスコープにより観測する。

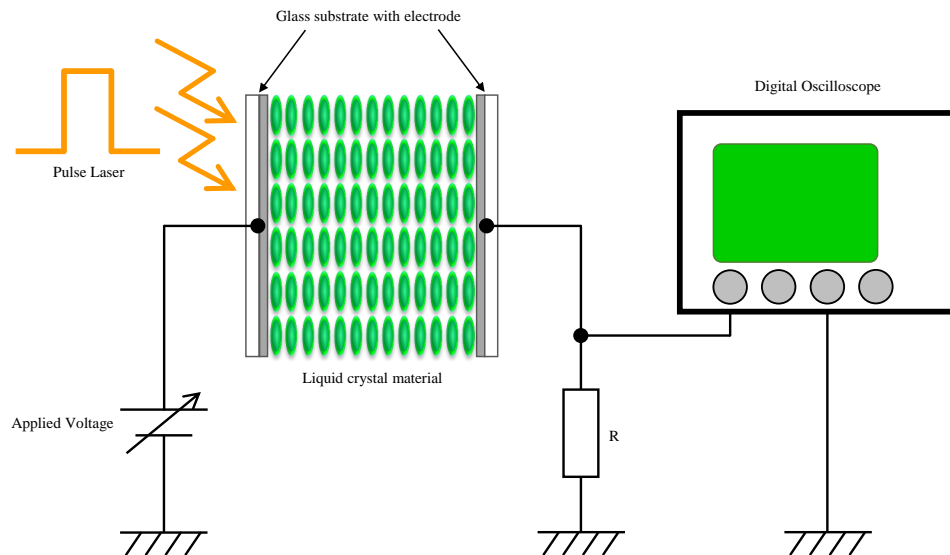


図 2.4: Experimental system of Time-of-flight method.

本研究では，具体的には温度制御が可能なホットステージ上に，作製した液晶セルをセットし，直流電圧を印加し，励起光源として空間電荷による波形の歪みが生じない様に光強度を調整した N_2 レーザー（波長 $\lambda = 337$ [nm]）を，液晶セルに照射する。その時の過渡光電流をデジタルオシロスコープ（岩崎通信機製 Waverunner DS-4662）を用いて観測した。

観測された過渡光電流は，図 2.5 の様に示されるようなデータとして得られ，光生成されたキャリアが対向電極に到達すると，過渡光電流は急峻に下がり，図 2.5 に示すような波形が得られる。

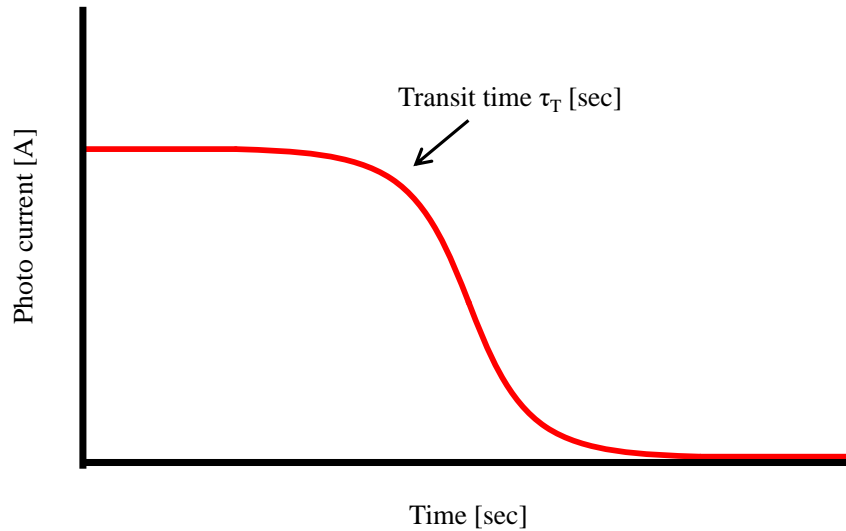


図 2.5: Better example of photo current measurement results.

このとき過渡光電流波形からキャリアの走行時間 t_T を決定する方法として考えなければいけない点がある。

光照射によって生成された全てのキャリアが同じ速度で移動する場合は、対向電極にほぼ同時にキャリアが到達するため、走行時間は得られた過渡光電流波形の減衰部分の midpoint から求めることができる。しかし、実際多くの場合、トラップの存在などの影響によりキャリアがトラップ、脱トラップを繰り返し、キャリア到達時間がバラバラで分布を持つため過渡光電流波形は歪み、過渡光電流波形のどの部分がキャリアの走行時間に対応した部分なのか明確ではなくわかりづらい。そこで、本研究では Scher と Montroll とによって提案された Scher-Montroll 理論 [36] により、得られた過渡光電流波形を両対数プロットした際、波形の Kink 点から走行時間 t_T を求めた。

キャリアが対向電極に到達した時間トランジットタイム τ_t に対応したとしており、この得られたトランジットタイム τ_t [sec] と印加した電圧 V [V], 試料の厚さ (セル厚) d [cm] から式 2.4 を用いることによりキャリアの移動度 μ [cm^2/Vs] が求まる。

$$\mu = \frac{d}{E\tau_t} = \frac{d^2}{V\tau_t} \quad (2.4)$$

TOF 法によるキャリア移動度の測定における注意すべき点として、次の 3 つが挙げられる。

(1) 回路における RC の時定数 \ll キャリアの走行時間 t_T

サンプル（静電容量 C ）に対して直列接続した抵抗 R からなる回路の時定数である RC の値が、キャリアの走行時間 t_T よりも十分短ければ、電界を印加すると、 $Q = CV$ の電荷が蓄積され、測定中一定に保たれる。キャリアの走行によるサンプル内部のキャリア分布の変化に伴い、電極上に誘起される電荷量は変化しようとするが、この変化に対応して、抵抗 R に電流が流れる。その際に観測される過渡光電流波形はキャリアが試料内を走行したことに対応した過渡電流波形が得られる [37]。

(2) 空間電荷制限電流（Space charge limited current:SCLC）

TOF 法で測定するサンプルは高抵抗であり、サンドイッチ構造のサンプルであるため、コンデンサとしてみなされる。サンプルに電界を印加すると電荷が蓄積される。つまり、蓄積された電荷によってサンプルに均一な電界が発生する。TOF 法ではキャリアの走行時間を測定し、キャリアの速度を求めるため、キャリアが一定速度で移動することが前提となり、またそのためにはサンプルに均一に電界が掛かることが前提となる。光照射によってキャリアが過剰に生成されると、そのキャリアが新たな電界分布を形成し、サンプルに電界が均一に掛からなくなってしまう。そのため、キャリアの生成量を抑制し、均一な電界が掛かる条件下で測定することが必要である。

サンプル中の蓄積電荷量 Q_0 はコンデンサとしてみなし、式 2.5 によって求めることができる。

$$\begin{aligned} Q_0 &= CV \\ &= \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d} V \end{aligned} \quad (2.5)$$

ここで、 C は静電容量、 V は印加電圧、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_r は比誘電率、 S はサンプルの面積、 d はサンプル厚である。

次に、光照射によるキャリアの生成量 Q は過渡光電流波形 $I(t)$ を積分することにより得られる (式 2.6)。

$$Q = \int_0^{\infty} I(t) dt \quad (2.6)$$

光照射によるキャリアの生成量 Q が、コンデンサとして蓄積されている電荷量 Q_0 より十分に小さいこと ($Q \ll Q_0$) であることが、キャリアが一定速度で走行するという条件となる。

しかし、キャリアを生成させる光強度が強いと、キャリアの生成量 Q が増大する。それに伴い、サンプル内部のキャリア、電界の分布が変化するため、過渡光電流波形は矩形からピークを持つ波形になってしまう。 $Q \gg Q_0$ となると、光照射側の電極付近に光生成されたキャリアが留まる状態となり、過渡光電流は、電流が電圧の二乗に比例する空間電荷制限電流 (SCLC) となる。このとき、過渡光電流波形に現れるピークの位置 t_P は、本来の走行時間であるトランジットタイム t_T と比較すると、式 2.7 の関係性がある [38]。

$$t_P = 0.787t_T \quad (2.7)$$

本研究では、空間電荷制限電流にならないよう、光照射によるキャリアの生成量 Q に十分に注意し、励起するためのレーザー光の光強度を決定し $Q \ll Q_0$ の条件下で TOF 測定を行った。

(3) 非分散型波形と分散型波形

試料の照射電極界面付近にキャリアシートを生成し、そのキャリアシートが分散することなくドリフト伝導すると、一定の光電流が流れ、対向電極にキャリアが到達すると、電流は急峻に減衰し、矩形の電流波形が得られる。キャリアシートの分布のまま対向電極まで到達することはなく、拡散が起きることで、矩形の形にはならない、しかしながらこの場合でも、一定の光電流から半分の電流値に対応した時間は、キャリアの平均走行時間に対応し、矩形の波形の走行時間に対応する。しかしながら、実際の半導体サンプル中では、キャリアが捕捉されるような不純物や欠陥があり、これらが形成するトラップ準位が有機半導体の HOMO や LUMO レベルに比べてギャップ内にある場合、キャリアがトラップ準位に捕まることになる。キャリアは一度捕まっても、熱や電界強度などの外部因子により、トラップ準位から離脱してサンプル中を走行する。そのためキャリアの分布は拡散だけではなく、非対称なキャリア分布を取り対向電極に走行する。その後、対向電極にキャリアが到達すると、電流は急峻に減衰し、線形プロットでの明確な折れ曲がり点が現れ、走行時

間が見積もれ、その走行時間よりキャリア速度、そして移動度を見積もることができる。線形プロットで、明確な折れ曲がり点が見えない場合にも、Scher と Montroll とによって提案された Scher-Montroll 理論 [36] により、両対数プロットより得られる折れ曲がり点より走行時間を見積もることもできる。これらの波形を非分散型電流波形といい、移動度を見積もることができる。

一方で、サンプルに比較的深いトラップ準位を含み、トラップ準位に捕まった状態で脱トラップできず走行できなくなる場合、キャリアが対抗電極に到達しないために、減衰波形になり移動度は見積もれない。さらには、様々な深さのトラップ準位が存在し、多くのキャリアはこれらのトラップ準位に捕まった状態が長く、また脱トラップも様々な時間がかかると Scher-Montroll 理論よりも異常なキャリア分散になり、両対数プロットでも明確な折れ曲がり点が現れず、移動度を見積もることができない。このような波形を分散型電流波形という。

本研究では、測定材料を精製し、トラップ準位を形成する不純物を取り除き、キャリアの走行を阻止するような不純物を極力少なくすることで、トラップ準位を形成する不純物などからの起因する影響がない測定サンプルを作製し電荷輸送特性評価を行った。

(4) 電極界面付近におけるトラップ (Inter faca trap)

有機半導体材料の TOF 測定において、通常半透明 Al 電極や ITO (Indium Tin Oxide) 電極を用いて行っている。特に液晶材料における TOF 測定では ITO 電極付きのガラス基板で形成される液晶セルを用いることが多い。

ITO 薄膜はラビング処理など配向処理に適しており、液晶材料の測定によく用いられているが、ITO は電極界面に構造欠陥が存在している。そのため電極界面付近でキャリアのトラップが起こる。このことをインターフェーストラップとよび、キャリアの走行に影響を及ぼす。

一方で Al 電極は電極表面に絶縁性の酸化被膜を有しており、キャリアの注入が起こりにくく、またインターフェーストラップが起こりにくいことが知られている [39][40]。

本研究では、ITO 電極で液晶セルを作製し TOF 測定を行っているが、Al 電極を用いての液晶セルも作製し TOF 測定を行い、測定に用いている ITO 電極による液晶セルにおけるキャリアのトランジットタイムとの比較を行い、インターフェーストラップの影響がないことを確認した。

2.4 電荷輸送モデル

本研究において、適用した電荷輸送モデルとして Gaussian Disorder Model (GDM) Marcus 型の電子移動モデルの 2 つの電荷輸送モデルを用いた。

2.4.1 Gaussian Disorder Model (GDM)

有機半導体において、ランダムな分子配向・配列をしている低分子、高分子、分子分散型ポリマーの多くは、キャリアの滞在する周辺分子の双極子モーメントや分子分極の値もランダムに分布しているため、キャリアに寄与する静電ポテンシャルの値もキャリアの滞在場所ごとに空間的にランダムに分布する [34]。したがって、キャリアの局在準位の状態密度分布 (Density of states : DOS) は、図 2.6 の示すように周辺分子から与えられる静電ポテンシャルの寄与により、Gauss 型の分布をしていると考えられている。GDM は Gauss 分布をもつ DOS を仮定したサイトをキャリアがホッピング伝導するモデルである [26]。

TOF 測定のように光照射によるキャリアの生成を行ったとき、DOS 内にキャリアが生成され、十分に時間が経過して熱平衡状態に到達すると、その DOS 内に生成されたキャリアの分布もまた Gauss 分布を形成する (図 2.6)。このキャリアの Gauss 分布の中心と有機半導体自身の DOS の Gauss 分布の中心の差は電界が印加されていないとき式 2.8 となる。

$$\Delta = \frac{\sigma^2}{k_B T} \quad (2.8)$$

ここで σ : DOS の標準偏差, k_B : ボルツマン定数, T : 温度である。

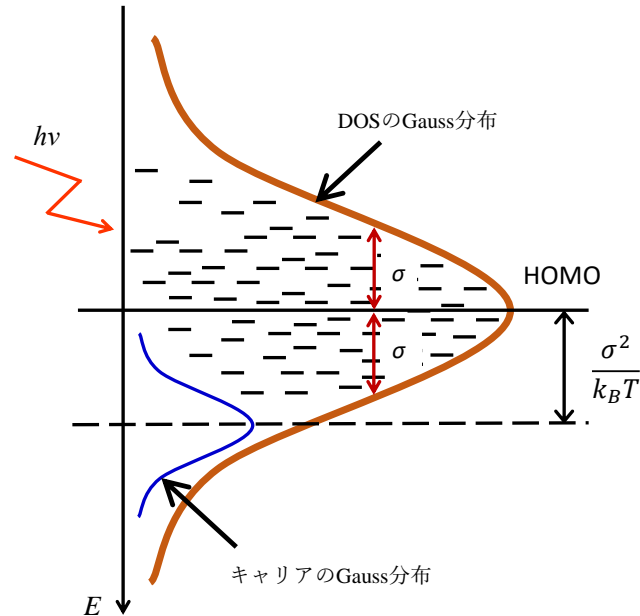


図 2.6: DOS of organic semiconductor in Gaussian Disorder Model

このキャリアの Gauss 分布の中心と、有機半導体自身の DOS の Gauss 分布の中心の差が式 2.8 となることは、以下に示すように Gauss 分布を有する DOS 内で熱平衡状態が実現されていれば成立する。ここでは hole の伝導を考えて HOMO 近傍の hole キャリアの分布について考える。

TOF 法において、光照射により生成されるキャリアの密度は 10^{12} [cm^{-3}] 程度以下であり、キャリアの滞在できる分子の数密度 $\sim 10^{21}$ [cm^{-3}] に比べて十億分の一程度であり、十分に小さい。したがって光キャリアが生成されてもフェルミ準位はほぼ変化せず、HOMO-LUMO ギャップの中心近傍に存在すると考えられる。

よって、HOMO 近傍においてフェルミ分布で表される hole キャリアの占有確率は、ボルツマン分布に近似できる。このことから熱平衡状態下において、エネルギー ϵ のところにあるキャリアの割合 $P(\epsilon)$ は式 2.9 で表される。

$$P(\epsilon) = \frac{g(\epsilon) \exp\left(\frac{-\epsilon}{k_B T}\right) d\epsilon}{\int_{-\infty}^{\infty} g(\epsilon) \exp\left(\frac{-\epsilon}{k_B T}\right) d\epsilon} \quad (2.9)$$

ここで、 ϵ はエネルギー、 $g(\epsilon)$ は DOS 分布、 $\exp(\frac{-\epsilon}{k_B T})$ はボルツマン分布である。

エネルギーの平均値 $\langle \epsilon \rangle$ は式 2.10 と表される。

$$\langle \epsilon \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon P(\epsilon) d\epsilon \quad (2.10)$$

ここで、式 2.11 で表される分配関数について計算を行う。

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} g(\epsilon) \exp\left(\frac{-\epsilon}{k_B T}\right) d\epsilon \quad (2.11)$$

このとき、 $g(\epsilon)$ は Gauss 型の DOS 分布としたので、 $g(\epsilon)$ は式 2.12 のように表され、

$$g(\epsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(\frac{-\epsilon^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.12)$$

式 2.11 に、式 2.12 を代入すると、式 2.13 となる。

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(\frac{-\epsilon^2}{2\sigma^2}\right) \exp\left(\frac{-\epsilon}{k_B T}\right) d\epsilon \quad (2.13)$$

ここで、

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

とおき、この式 2.13 の積分を解く。

$$\begin{aligned} Z &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(\frac{-\epsilon^2}{2\sigma^2}\right) \exp(-\beta\epsilon) d\epsilon \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{-\epsilon^2}{2\sigma^2}\right) \exp(-\beta\epsilon) d\epsilon \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{1}{2\sigma^2}(\epsilon^2 + 2\beta\sigma^2\epsilon)\right\} d\epsilon \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{1}{2\sigma^2}(\epsilon + \beta\sigma^2)^2 + \frac{\beta^2\sigma^2}{2}\right\} d\epsilon \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \left(\frac{\beta^2\sigma^2}{2}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{1}{2\sigma^2}(\epsilon + \beta\sigma^2)^2\right\} d\epsilon \end{aligned}$$

ここで,

$$a = \frac{1}{\sigma^2}$$

$$x = \epsilon + \beta\sigma^2$$

とおくと,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

より,

$$Z = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(\frac{\beta^2\sigma^2}{2}\right) \times \sqrt{\pi\sigma^2}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \exp\left(\frac{\beta^2\sigma^2}{2}\right) \quad (2.14)$$

となる。

次に、エネルギー平均 $\langle \epsilon \rangle$ を表している式 2.10 について、以下に示す過程で解くと、

$$\begin{aligned} \langle \epsilon \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon P(\epsilon) d\epsilon \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \epsilon g(\epsilon) \exp\left(\frac{-\epsilon}{k_B T}\right) d\epsilon}{\int_{-\infty}^{\infty} g(\epsilon) \exp\left(\frac{-\epsilon}{k_B T}\right) d\epsilon} \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \epsilon g(\epsilon) \exp(-\epsilon\beta) d\epsilon}{\int_{-\infty}^{\infty} g(\epsilon) \exp(-\epsilon\beta) d\epsilon} \\ &= \frac{-\frac{d}{d\beta} \int_{-\infty}^{\infty} g(\epsilon) \exp(-\epsilon\beta) d\epsilon}{\int_{-\infty}^{\infty} g(\epsilon) \exp(-\epsilon\beta) d\epsilon} \\ &= -\frac{d}{d\beta} \ln \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} g(\epsilon) \exp(-\epsilon\beta) d\epsilon \right\} \end{aligned}$$

ここで,

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\epsilon) \exp\left(\frac{-\epsilon}{k_B T}\right) d\epsilon = Z$$

であるから,

$$\langle \epsilon \rangle = -\frac{d}{d\beta} \ln Z \quad (2.15)$$

となる。

ここで Z は式 2.14 であるので, Z を式 2.15 に代入し解くと,

$$\begin{aligned} \langle \epsilon \rangle &= -\frac{d}{d\beta} \ln Z \\ &= -\frac{d}{d\beta} \ln \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \exp\left(\frac{\beta^2 \sigma^2}{2}\right) \right\} \\ &= -\frac{d}{d\beta} \left[\ln \frac{1}{\sqrt{2}} + \ln \left\{ \exp\left(\frac{\beta^2 \sigma^2}{2}\right) \right\} \right] \\ &= -\frac{d}{d\beta} \left[\ln \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{\beta^2 \sigma^2}{2} \right] \\ &= -\frac{2\beta \sigma^2}{2} \\ &= -\beta \sigma^2 \\ &= -\frac{\sigma^2}{k_B T} \end{aligned}$$

となる。

つまり, この求められたエネルギー平均が, 式 2.8 で示された有機半導体自身の DOS の Gauss 分布の中心とキャリアの Gauss 分布の中心との差 Δ を示しているということになる [41]。この差 Δ はキャリアが DOS の中心に励起するのに必要なエネルギーの平均値と考えることができる。この値はキャリアが輸送されるために必要なエネルギーと大きく関係する。

電界印加下において、キャリアがドリフト移動する際、その移動度はこの Δ に比例し、熱活性化型となる。この Δ は温度 T の逆数に比例している為、移動度 μ の対数は温度 T の二乗の逆数に比例する。この時、輸送されるキャリアの移動度 μ は式 2.16 で示される [26]。

$$\mu = \mu_0 \exp \left[- \left(c \frac{\sigma}{k_B T} \right)^2 + C \left\{ \left(\frac{\sigma}{k_B T} \right)^2 - \Sigma^2 \right\} \sqrt{E} \right] \quad (2.16)$$

ここで μ_0 はプリファクター、 σ は Gauss 分布の DOS の標準偏差、 k_B : ボルツマン定数、 T : 温度、 Σ は分子間距離の揺らぎの指標を表し、 C は平均分子間距離に対応する定数である。また、 c は次元による定数でアモルファスのような輸送パスが三次元である場合は 0.67、レイヤー構造を有する二次元の電荷輸送パスを有する系では 0.8、カラム液晶のような一次元の電荷輸送パスを有する系では 0.9 の値を取る [27][28]。

この式 2.16 でキャリアの電界強度依存性を示している部分は式 2.17 である。

$$\exp \left[C \left\{ \left(\frac{\sigma}{k_B T} \right)^2 - \Sigma^2 \right\} \sqrt{E} \right] \quad (2.17)$$

また一方で、キャリアの移動度の温度依存性を示している部分は式 2.18 である。

$$\exp \left[- \left(c \frac{\sigma}{k_B T} \right)^2 \right] \quad (2.18)$$

である。

2.4.2 Marcus 型の電子移動モデル

前述した GDM では、分子間の電子移動をミラーアブラハムのモデルを用いた。このミラーアブラハムのモデルは、無機材料で用いられるモデルで、サイト間のエネルギー準位の差のみを電子移動の条件としているため、分子間のエネルギー障壁を考えないモデルである。このサイト間エネルギー準位の差は、ここでは基底準位の差として現れる。

有機材料では、分子内において原子の熱振動による多数の振動励起準位が存在する。これらの分子内原子の配置は分子間の電子移動を考える際、電子移動に伴って移動前に安定であった配置が移動後は不安定であるため、安定な形に再配置することによる活性化エネルギーが必要である。これが電子移動の際の分子間のエネルギー障壁である。さらに周辺の分子の再配向や再配置による活性化エネルギーの寄与も存在する。電子移動を起こす 2 分子は、一方が電荷を有し、もう一方が中性である。電子移動の際、その周囲は安定な形で配向・配置して分極する。電子移動が起こると、2 分子それぞれの電荷状態が入れ替わり、それに伴い、周囲も不安定な状態になってしまう為、安定な状態になる為に必要なエネルギーが存在する。有機分子間の電子移動においては、このような分子内・外の活性化エネルギーを考慮した電子移動モデルである Marcus 型の電子移動モデル [42] の方がふさわしい。

この Marcus 型モデルについて、簡単のため 1 振動準位の場合について、縦軸を自由エネルギー、横軸を電子移動に伴う反応座標として簡単な模式図を示すと、図 2.7 のように示される。

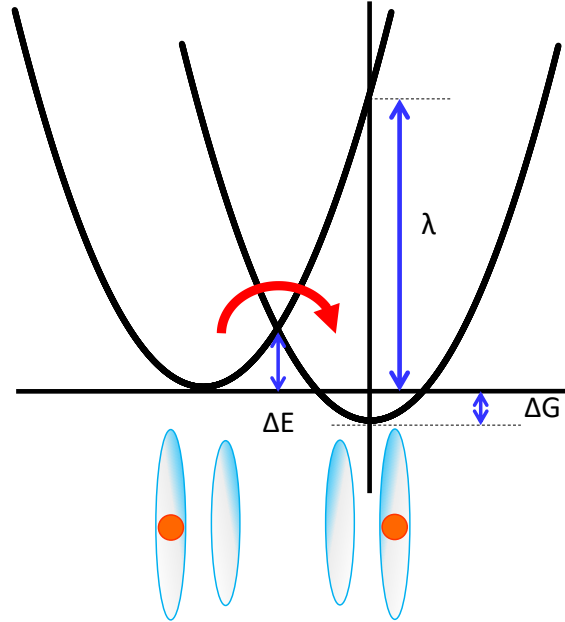


図 2.7: Schematic image of charge transfer by Marcus theory.

このような熱活性による電子の移動を Marcus 理論 [42] で表すことができ、この時の活性化エネルギー ΔE_a は式 2.19 のように示される。

$$\Delta E_a = \frac{(\lambda + \Delta G)^2}{4\lambda} \quad (2.19)$$

ここで、 λ は再配置エネルギー (reorganization energy) であり、この再配置エネルギーが先ほど述べた電子移動に伴う構造変化に必要なエネルギーを表している。ただし λ は電子移動に伴うすべての分子内原子の再配置、および周囲の分子の再配向・再配置についての総和であり、高温・古典近似である。低温の場合や、各振動準位の再配置エネルギーの値が $k_B T$ に比べて十分大きな場合 ($\hbar\omega \gg k_B T$) は、分子間のエネルギー障壁をトンネルで電子移動する効果が無視できなくなり、ホアン・リー因子を考慮したモデルとなる [43]。しかしここではトンネルの寄与は十分小さく、高温・古典近似が適用できるとした。このモデルは Holstein によるスモールポーラロンモデルと等価になり、再配置エネルギーの値の 2 分の 1 がポーラロン束縛エネルギーの値に相当する [44]。

ΔG はホッピング前後で状態が異なる状態の際に現れる。すなわちホッピング前後での基底準位の差である。アモルファス状態や液晶においては構造の乱れが存在し、このような乱れは電子移動に対して再配置せずに残留し、局所的にエネルギー準位の乱れとして寄与する。これが基底準位の差 ΔG の起源であり GDM のような準位の乱れが大きい場合、 ΔG の効果が大きくなる。

Marcus 型の電子移動モデルは、電子移動の反応速度定数として、式 2.20 が得られ、このキャリアの移動度の挙動は Arrhenius 型の温度依存性を示すことになり、その活性化エネルギーは再配置エネルギーに依存することがわかる [45]。

$$k_{ET} = \frac{4\pi^2 J_{eff}^2}{h} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left[-\frac{(\lambda + \Delta G)^2}{4\lambda k_B T}\right] \quad (2.20)$$

ここで、 J_{eff}^2 は、2 分子間で電子移動の有効トランスファー積分であり、電子移動が起こる確率に関係する。

第 3 章 液晶材料の物性評価

この章では、本研究に用いた幅広い温度領域でスメクチック E 相を発現する液晶材料 Ph-BTBT-4S-3 と Ph-BTBT-4O-3 の相転移挙動や各種の物性について述べる。

3.1 液晶材料 Ph-BTBT-4S-3

側鎖にチオアルキル部位を有する液晶材料 Ph-BTBT-4S-3 の相転移挙動を示差走査熱量 (DSC) 測定, 偏光顕微鏡観察, XRD 測定より評価した。DSC の結果, 図 3.1 に示すように, 206 [°C], 212 [°C] で相転移に伴う 2 つのピークが現れた。1st. 加熱過程のみ, 2 つのピークに加え 137 [°C] で吸熱のピークが現れた。顕微鏡観察により 212 [°C] 以上の温度では, 流動性を有し光学的異方性のない液体相 (等方相) になっていること, また, DSC のサンプルとして再結晶化した Ph-BTBT-4S-3 を用いたことより, Ph-BTBT-4S-3 は 2 つの液晶相を有し, 1st. 加熱過程のみ 137 [°C] で結晶-液晶相転移が生じた。206 [°C] 以下では結晶に近い高秩序の液晶相, 206 [°C] から 212 [°C] では液体に近い低秩序の液晶相が発現した。冷却過程では, 結晶化に伴うピークが現れないことより, 137 [°C] 以下の温度では過冷却状態の高秩序の液晶相が安定に存在しているといえる。

次に, 液晶相の同定と配向性を偏光顕微鏡を用いて評価をした。通常の ITO 付きガラス基板を用いたサンドイッチ液晶セル構造に, 液体状態で注入した Ph-BTBT-4S-3 の透過型の偏光顕微鏡観察を行ったところ, 図 3.2 の (a)~(c) に示すようなテクスチャーが得られた。図 3.2(a) では, 206 [°C]~212 [°C] の温度領域において典型的な扇状組織が観測され, DSC 測定の熱量からも低秩序の液晶相であるスメクチック A (SmA) 相であることが示唆された。さらに 206 [°C] 以下の温度領域においては, 図 3.2(b), (c) に示されているように, 扇状組織の中に特徴的なディスクリネーションが現れ, この液晶相が高秩序の液晶相であるスメクチック E (SmE) 相であることが示唆された。これらのテクスチャーは, 位相差 (リタデーション) も大きく ITO 電極付きガラス基板に対して分子が水平に配向した状態であることが明らかになった。この配向はスメクチックレイヤー内の Ph-BTBT 部位の π - π スタッキングが電極間をつなぐ方向になっており, 4 章での過渡光電流測定 (TOF) 法による電荷輸送評価を行う上で都合がよい配向状態である。

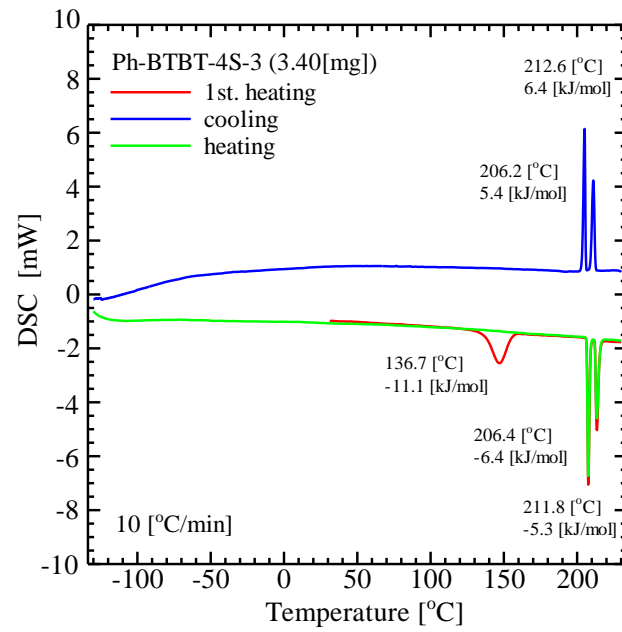
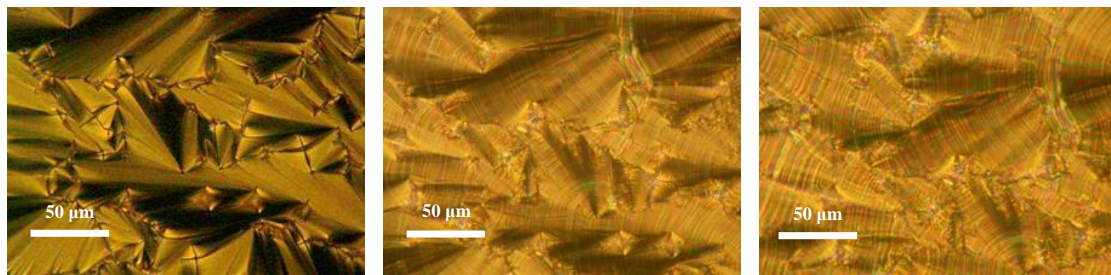


図 3.1: DSC chart of Ph-BTBT-4S-3.



(a) SmA phase at 210 °C

(b) SmE phase at 150 °C

(c) SmE phase at 20 °C

図 3.2: Polarized optical microscopy textures of Ph-BTBT-4S-3.

さらに SmE 相と示唆された温度領域における分子の凝集構造を評価するために、配向状態がランダムなポリドメインを有するサンプルを作製し、その XRD 測定を行った。その結果、図 3.3 に示すような XRD の回折パターンが加熱過程の各温度において得られた。冷却過程においても加熱過程と同様の XRD パターンが観測された。XRD 測定結果において低角側から鋭いピークが現れ、低角側の 23.9 [Å] の d スペーシングに対応した 3 つから 5 つのピークおよび、広角側に数 [Å] の d スペーシングに対応した 3 つのピークが現れた。量子化学的計算手法である Gaussian (B3LYP/6-311G(d,p)) [35] により構造最適化した Ph-BTBT-4S-3 の分子長が 24.13 [Å] と計算され、X 線で明らかになった低角度の d スペーシングである 23.9 [Å] とほぼ同じであることより、低角度の回折ピークはスメクチックレイヤー構造を表しており、さらに、そのレイヤー構造に対して分子長軸が垂直に配置している液晶相であることが分かった。さらに、図 3.3 に示した XRD 測定結果において広角側に観測された回折ピークが (110), (020), (012) の 3 つの矩形型の構造に対応したピークであることから、この液晶相が SmE 相であると結論付けられた。

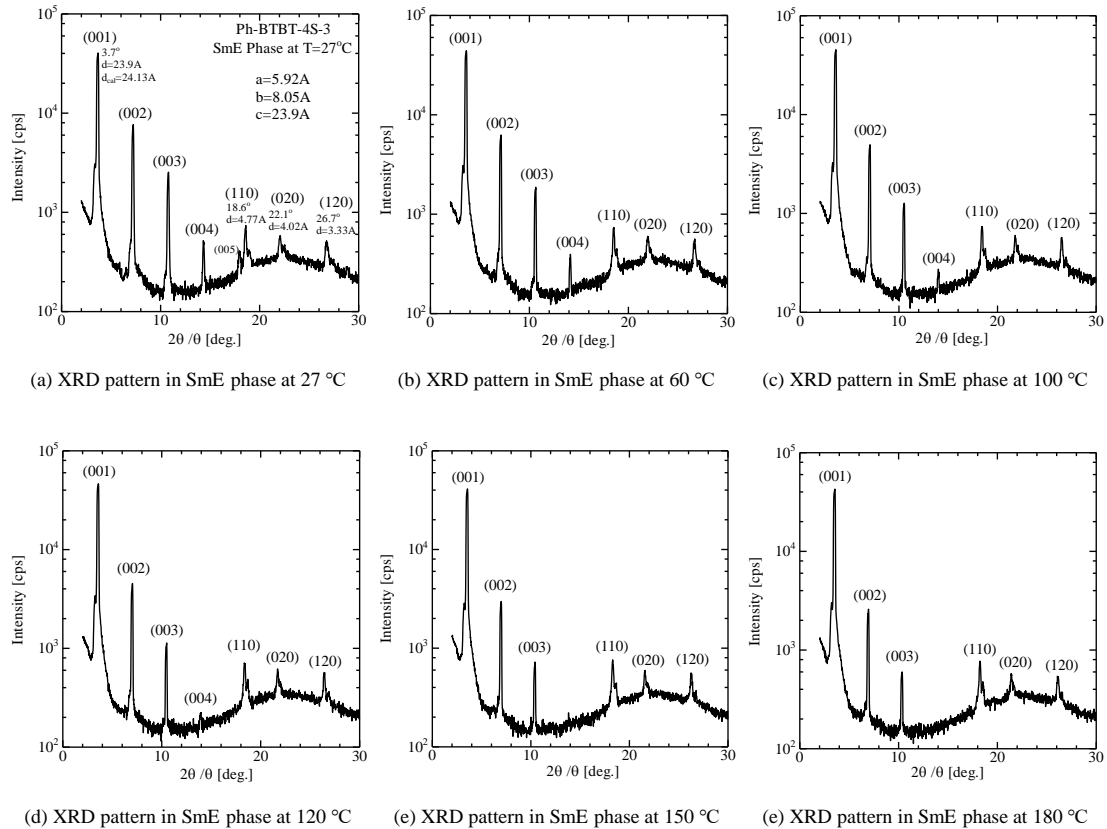


図 3.3: XRD pattern in SmE phase of Ph-BTBT-4S-3.

これらの XRD 測定結果を、図 3.1 と図 3.2(b), (c) から SmE 相の温度領域における分子長（レイヤー長）とレイヤー内構造に対応する 3 つの d スペースの温度特性を図 3.4 に示す。

その結果、分子長は殆ど 24 [Å] となっており、また広角側に観測された回析ピークが (110), (020), (012) の 3 つの矩形型の構造に対応したピークを示しており、この温度領域における液晶相は同一の液晶構造を示していることから、SmE 相を維持していると考えることができる。さらに温度を変えても、このレイヤー長やレイヤー内の長さがほとんど変わっていないため、SmE 相内での凝集構造は温度に寄らず一定であることが明らかになった。

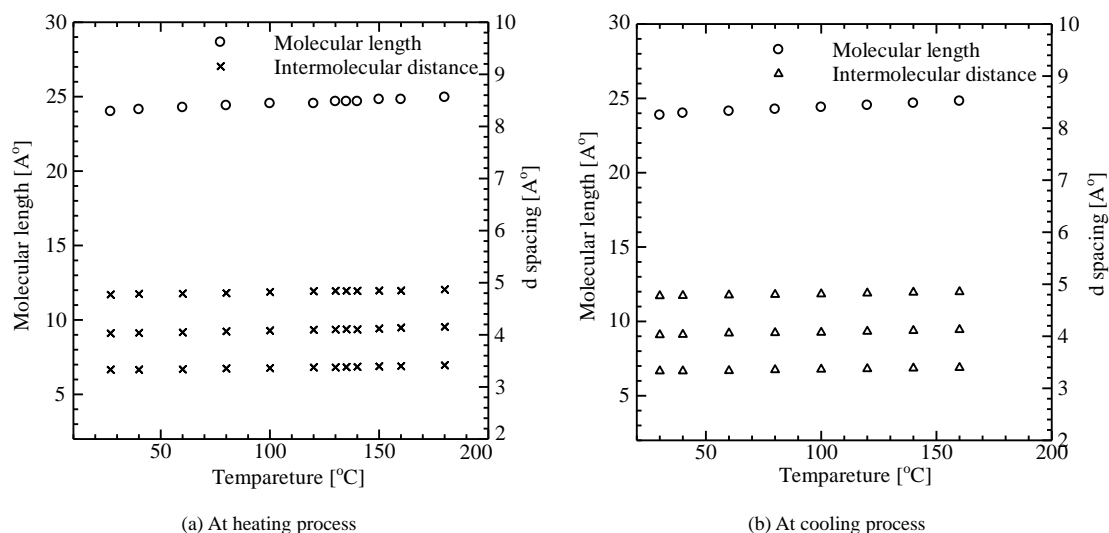


図 3.4: Temperature characteristics of molecular length and intermolecular distance of Ph-BTBT-4S-3.

また、DSC 測定結果より、一度 SmE 相に転移した Ph-BTBT-4S-3 の相転移温度は加熱過程、冷却過程において違いはなく、約 210 [°C] で等方相、約 210 [°C]~206 [°C] までは SmA 相、約 206 [°C] 以下から室温、さらに温度を本測定装置で測定可能な -130 [°C] まで下げても相転移は起こらず、SmE 相を示すと判断される。

つまり、以上のことから DSC 測定結果、偏光顕微鏡観察、XRD 測定結果を踏まえると、この液晶材料 Ph-BTBT-4S-3 は、一度等方相温度まで加熱を行った後、室温まで冷却しても液晶状態が維持されており、さらに室温以下に冷却しても、具体的には -130 [°C] までの低温領域まで冷却しても、少なくとも 330 [°C] にわたる温度領域で、同一の液晶相 SmE 相を維持する液晶材料であることが分かった。

3.2 液晶材料 *Ph-BTBT-4O-3*

液晶材料 *Ph-BTBT-4S-3* の測定と同様に、側鎖にアルコキシ基を有する液晶材料 *Ph-BTBT-4O-3* における DSC, 偏光顕微鏡, XRD 測定より, *Ph-BTBT-4O-3* の相転移挙動を評価した。DSC 測定の結果, *Ph-BTBT-4S-3* と同様, 図 3.5 に示すように, 2つの液晶相が発現され, 205 [°C] で液晶 (SmE 相) – 液晶 (SmA 相) 相転移ピークと, 212 [°C] で液晶 (SmA 相) – 等方相相転移ピークの2つの発熱・吸収ピークが現れた。また, 1st. 加熱過程のみ 115 [°C] で結晶相 – 液晶相 (SmE 相) 相転移に伴う吸熱ピークが現れた。

液晶材料 *Ph-BTBT-4S-3* の測定と同様に、側鎖にアルコキシ基を有する液晶材料 *Ph-BTBT-4O-3* における DSC, 偏光顕微鏡, XRD 測定より, *Ph-BTBT-4O-3* の相転移挙動を評価した。DSC 測定の結果, *Ph-BTBT-4S-3* と同様, 図 3.5 に示すように, 2つの液晶相が発現され, 205 [°C] で液晶 (SmE 相) – 液晶 (SmA 相) 相転移ピークと, 212 [°C] で液晶 (SmA 相) – 等方相相転移ピークの2つの発熱・吸収ピークが現れた。また, 1st. 加熱過程のみ 115 [°C] で結晶相 – 液晶相 (SmE 相) 相転移に伴う吸熱ピークが現れた。

次に、液晶相の同定と配向性を偏光顕微鏡を用いて観察し、その結果図 3.6 の (a)~(c) に示すようなテクスチャーが得られた。図 3.6(a) では、205 [°C]~212 [°C] の温度領域において典型的な扇状組織が観測され、DSC 測定の結果からも低秩序の液晶相である SmA 相であることが示唆された。さらに 205 [°C] 以下の温度領域においては、図 3.6(b), (c) に示されているように、扇状組織の中に特徴的なディスクリネーションが見られ、この液晶相が高秩序の液晶相である SmE 相であることが示唆された。また、図 3.6(c) に示されている扇状組織内のクラックのような線は、分子長が縮むことにより現れたクラックであり、結晶化によるクラックではないと推測される。また、*Ph-BTBT-4S-3* と同様に、これらのテクスチャーは位相差 (リタレーション) も大きく、ITO 電極付きガラス基板に対して分子が水平に配向しており、電荷輸送評価を行う上で都合がよい配向状態であるといえる。

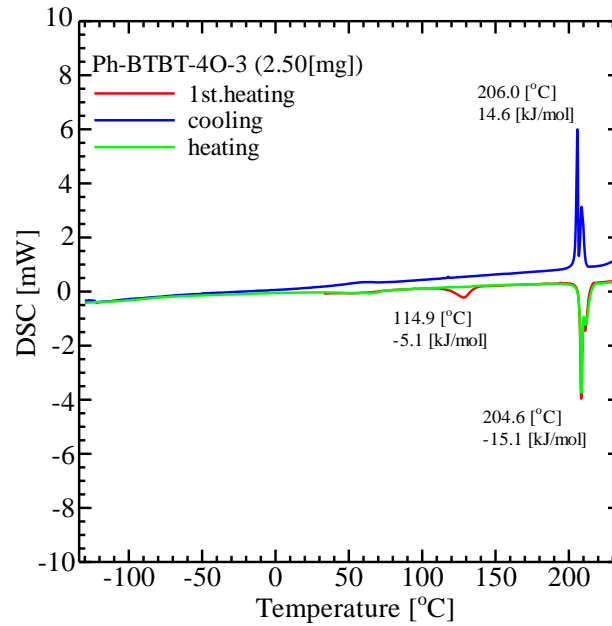
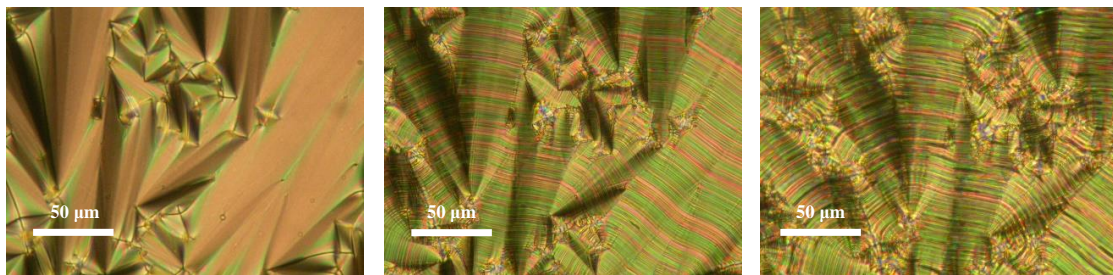


図 3.5: DSC chart of Ph-BTBT-4O-3.



(a) SmA phase at 210 °C

(b) SmE phase at 150 °C

(c) SmE phase at 20 °C

図 3.6: Polarized optical microscopy textures of Ph-BTBT-4O-3.

さらに、SmE 相と示唆された温度領域における分子の凝集構造を XRD で解析した結果、図 3.7 に示すように、冷却過程の各温度において XRD のパターンが得られた。これらは Ph-BTBT-4S-3 と同様の XRD パターンが観測された。XRD 測定結果において低角側に複数の鋭いピークが現れ、23 [Å] のスメクチックレイヤー構造を示す 3 つか 4 つのピークが現れた。さらに、広角側のレイヤー内の構造に対応するピークが 3 つ現れた。量子化学的計算手法である Gaussian (B3LYP/6-311G(d,p)) により構造最適化した Ph-BTBT-4O-3 の分子長が 24.5 [Å] と計算され、X 線で明らかになったスメクチックレイヤー構造の長さとはほぼ同じであることから、レイヤー構造に対して分子長軸が垂直に配置している液晶相であることが分かった。さらに、図 3.7 に示した XRD 測定結果において広角側に観測された回折ピークが (110), (020), (012) の 3 つの矩形型の構造に対応したピークであることから、この液晶相が SmE 相であると結論付けられた。

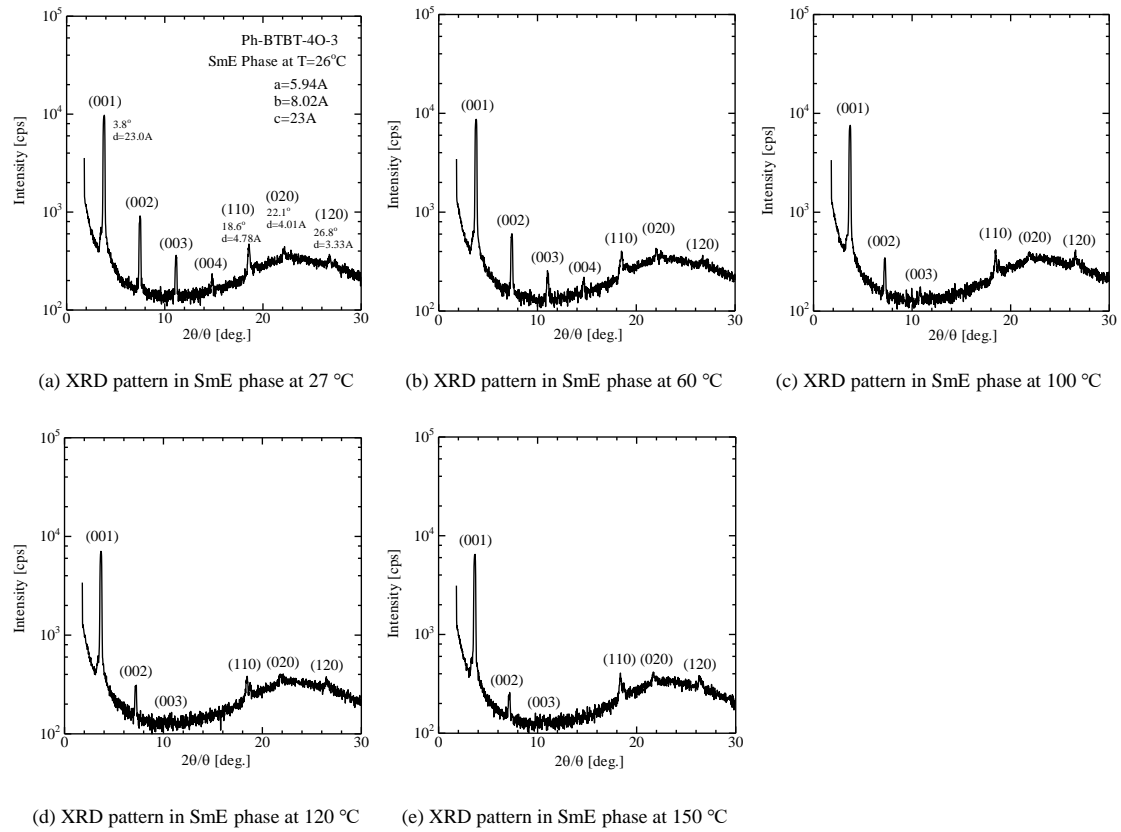


図 3.7: XRD pattern in SmE phase of Ph-BTBT-4O-3 on cooling process.

一方で、加熱過程においては、図 3.8 に示すように冷却過程における XRD のパターンと違うパターンが得られた。この加熱過程における XRD の測定において見えたピークの指数付けを行った結果、分子長である c 軸方向として約 47 [\AA] であることがわかり、液晶材料 *Ph-BTBT-4O-3* の分子長である 23 [\AA] の約 2 倍となっており、この液晶材料の結晶相でよく表れる 2 分子で 1 つの単位胞を形成するバイレイヤー結晶構造となっていると考えられる。さらに、SmE 相時の XRD 測定結果に見えていなかったレイヤー内と c 軸の構造に関連した (115) という高秩序のピークが新たに見えたことから、新たな液晶相ではなく結晶相であると考えられた。

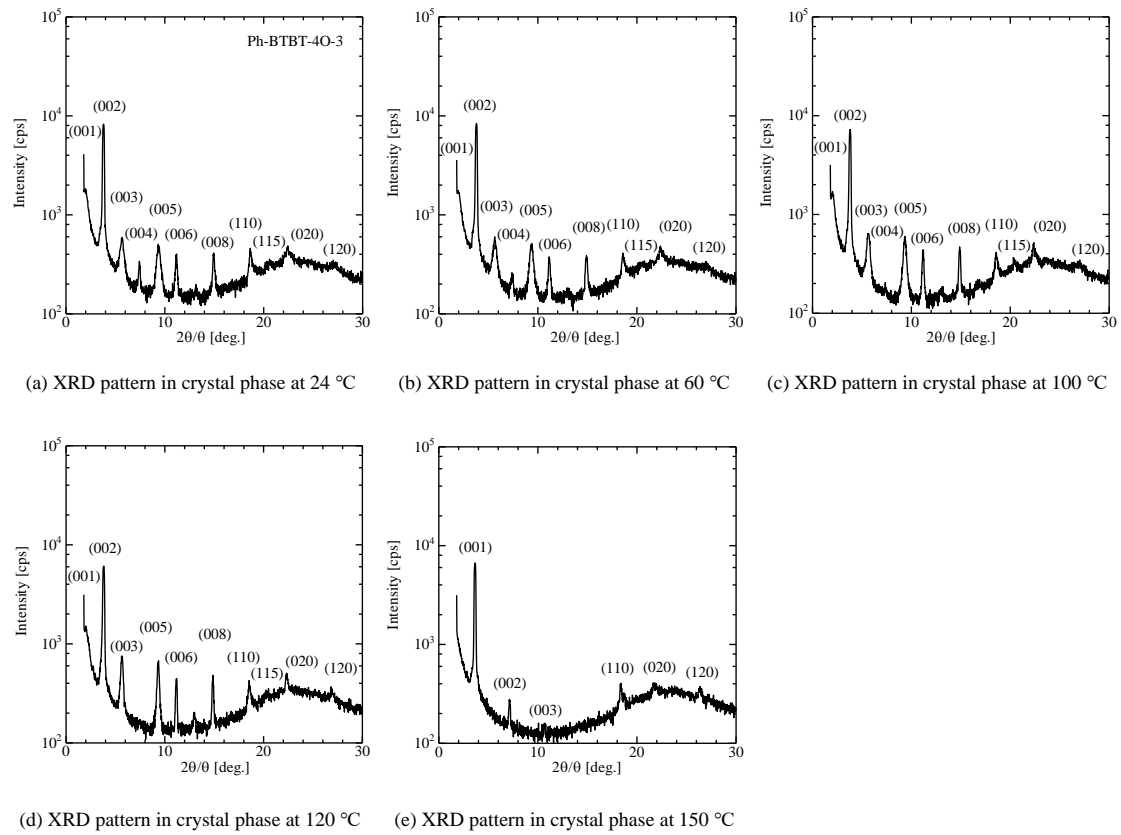


図 3.8: XRD pattern in SmE phase of *Ph-BTBT-4O-3* on heating process.

これらの XRD 測定結果を, DSC および顕微鏡観察の結果である図 3.5 と図 3.6(b), (c) から SmE 相と示唆されている温度領域におけるレイヤー構造の長さとしてレイヤー内の分子間距離に対応する d スペーシングの温度特性を図 3.9 に示す。

その結果, 図 3.9(b) の冷却過程では分子長は殆ど 23~24 [Å] となっており, また広角側に観測された回折ピークが (110), (020), (012) の 3 つの矩形型の構造に対応したピークをどの温度でも保持しており, この温度領域における液晶相は同一の液晶構造を示していることから SmE 相を維持していると考えられる。一方で, 加熱過程においては, 広角側に通常の SmE 相の 3 つのピークに加え, レイヤー構造も含んだ (115) と思われる回折ピークが約 125 [°C] まで現れており, また, レイヤー構造の d スペーシングも非連続的に変化していることから結晶化していることが考えられる。さらに, レイヤー構造が約 47 [Å] と 2 分子で 1 つのレイヤー構造を形成するバイレイヤー構造を有し片アルキル鎖の Ph-BTBT 誘導体の結晶によくみられる結晶構造であり, XRD の試料を準備する段階で長時間室温で放置したために結晶化したことが考えられる。

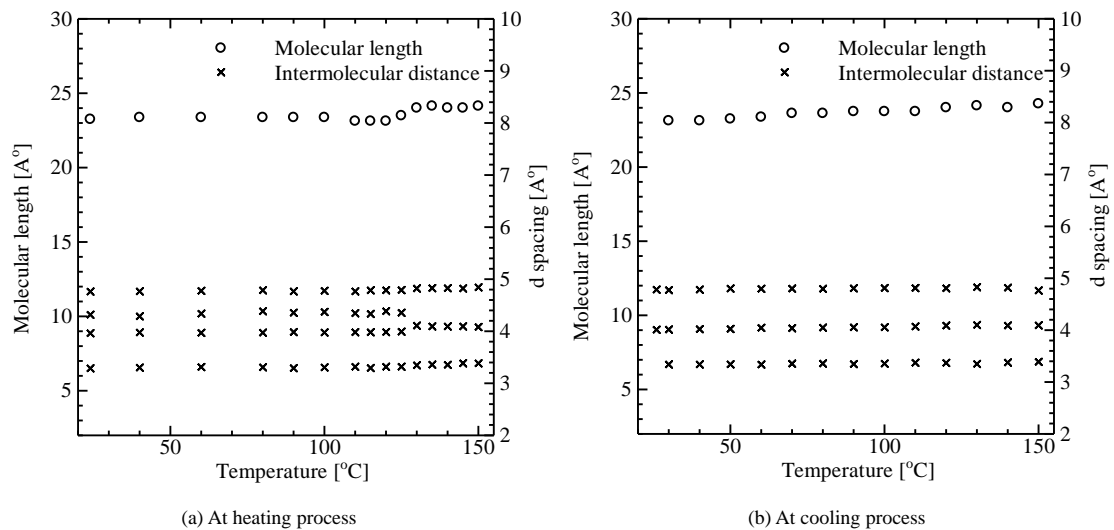


図 3.9: Temperature characteristics of molecular length and intermolecular distance of Ph-BTBT-4O-3

つまり、以上のことから、DSC 測定結果、偏光顕微鏡観察、XRD 測定結果を踏まえると、この液晶材料 *Ph-BTBT-4O-3* は、液晶材料 *Ph-BTBT-4S-3* と同様に、一度等方相温度まで加熱を行った後、室温まで冷却しても液晶状態が維持されており、さらに室温以下に冷却しても、具体的には -130 [°C] までの低温領域まで冷却しても、少なくとも 330 [°C] にわたる温度領域で、同一の液晶相 SmE 相を維持する液晶材料であることが分かった。

また、液晶材料 *Ph-BTBT-4S-3* では SmE 相を安定的に示していたのに対して、液晶材料 *Ph-BTBT-4O-3* は液晶材料 *Ph-BTBT-4S-3* に比べると結晶化しやすいと考えることができる。4 章以降の TOF 測定における評価を行う際においては、冷却過程で測定を行うことで、液晶相である SmE 相の電荷輸送特性を評価できる。

3.3 側鎖へのヘテロ原子導入による SmE 相を示す温度領域拡大の考察

従来のアルキル Ph-BTBT 誘導体 (Ph-BTBT-10) は SmE 相を温度域が 210 [°C] から約 100 [°C] までと狭く, また室温では結晶化するのに対して, Ph-BTBT-4S-3 や Ph-BTBT-4O-3 では -130 °C 以下まで結晶化せず, SmE 相を発現し続ける (表 3.1)。

表 3.1: Temperature range showing SmE phase state at room temperature of each liquid crystal material and

液晶材料	SmE 相を示す温度領域 [°C]	室温での状態
Ph-BTBT-10	210 ~ 約 100	結晶化している
Ph-BTBT-4S-3	206 ~ -130	液晶状態 (SmE 相を維持している)
Ph-BTBT-4O-3	205 ~ -130	液晶状態 (SmE 相を維持している)

アルキル鎖においては CH₂ 基といった水素原子を 2 つ有することにより CH₂-CH₂ 軸周回回転は 120 [°] ごとに安定し, 自由度が限られるために, 結晶化しやすくなる。一方, 硫黄原子, 酸素原子が入ることで, 水素原子が無いために回転の自由度が高く側鎖部の結晶化が弱く, SmE 相の温度域を大幅に広がったものと考えられる。

また, Ph-BTBT-4S-3 は Ph-BTBT-4O-3 に比べて安定的に SmE 相を保持するので, 硫黄原子と酸素原子の違いが現れたと考えられる。側鎖部の炭素-硫黄-炭素の結合角 (104 [°]) や炭素-硫黄の結合長 (154 [pm]) が炭素-炭素-炭素の結合角 (109 [°]) や炭素-炭素の結合長 (183 [pm]) と大きく異なる (表 2.1) ために, 酸素原子に比べ硫黄原子の方が結合角が 90 [°] に近く, 結合長も長いため, 大きな回転を行い, 酸素原子よりも硫黄原子の方が側鎖部の秩序性が低くなりやすいと考えられるので, 硫黄原子の方が結晶化しにくいものと考えられる。

3.4 第3章のまとめ

広い温度での高秩序の液晶相である SmE 相を発現する材料として、側鎖部にチオアルキル基を有する Ph-BTBT-4S-3 とアルコキシ基を有する Ph-BTBT-4O-3 に注目し、その液晶相の発現と液晶セル中における配向状態分子の凝集構造について評価を行った。アルキル鎖の誘導体である Ph-BTBT-10 と同様に、低秩序の液晶相である SmA 相と高秩序の液晶相である SmE 相を発現しながら、Ph-BTBT-10 では SmE 相は 90 [°C] で結晶化（冷却過程）してしまうのに対して、Ph-BTBT-4S-3 および Ph-BTBT-4O-3 は -130 [°C] までの低温領域まで冷却しても結晶化せず、約 330 [°C] にわたる温度領域で SmE 相を示すことを明らかにした。

第 4 章 低温域での電荷輸送特性

本章では、前章で約 330 [°C] と幅広い温度領域で、単一のスメクチック E (SmE) 相を示し、電荷輸送特性の解析に十分な広い温度領域において測定が可能であると判断した液晶材料 Ph-BTBT-4S-3 と Ph-BTBT-4O-3 の SmE 相の電荷輸送特性の解析を行った。

4.1 液晶材料の純度の重要性

液晶材料の電荷輸送特性評価を行うために、Time-of-flight 法を用いて、キャリアの移動度の測定を行った。精製前の等方相の液晶材料を電極付きガラスセルに注入しサンプルを作製し、TOF 法にて測定を行った結果、図 4.1 示すように、正電荷の過渡光電流がかなり小さく、また暗電流が大きく、得られた電流波形には明確なキंक点を確認できなかったためトランジットタイムは得られず、移動度を見積もることができない結果となった。

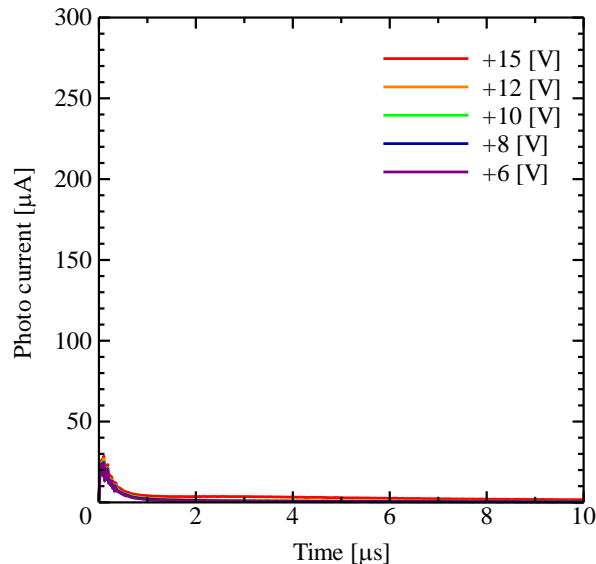


図 4.1: Transient Photocurrent curves of liquid crystal material, Ph-BTBT-4S-3, before purification.

また暗電流の測定を行ったところ、図 4.2 に示すように暗電流が大きい結果となった。

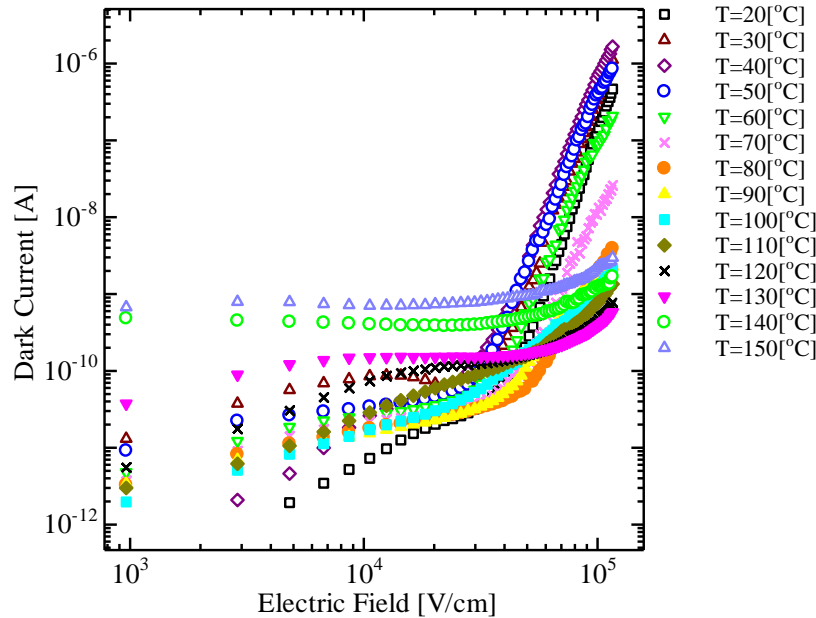


図 4.2: Measurement results of dark current of liquid crystal material, Ph-BTBT-4O-3, before purification.

この原因として、液晶材料中に含まれる微量の不純物が深いトラップとなる準位を形成し、キャリアが電荷輸送の途中でトラップにつかまり脱トラップできない状態になることや、光励起状態の Ph-BTBT-4S-3 分子から正電荷が不純物分子に移動し、100 [ns] 以下の時間の間に深いトラップにつかまってしまいか、キャリア自体が生成できなかったということが考えられる。そこで液晶材料の精製を行い、不純物を極力減らし、純度の高い液晶材料で電荷輸送特性の解析を行うこととした。精製方法はカラムクロマトグラフィーおよび再結晶による精製を行った。

これらの精製方法で精製した後の液晶材料を用いて TOF 法で測定を行ったところ、図 4.3 に示すように、液晶材料の精製前の時の光電流と比較して、精製後の光電流は十分大きく、また、明確なトランジットタイムが得られる波形が得られ、キャリアの移動度を求めることが可能になった。

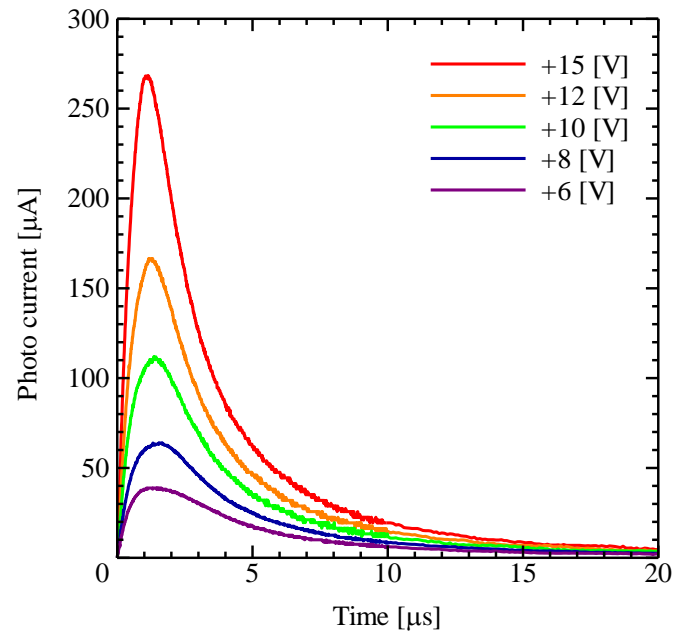


図 4.3: Photo current measurement result of purified liquid crystal material.

このことは、Ph-BTBT-4S-3, Ph-BTBT-4O-3 に共通しており、以上のことから、液晶材料における電荷輸送において、液晶材料自身の純度が重要であることが分かった。

4.2 液晶材料 *Ph-BTBT-4S-3* の電荷輸送特性

4.2.1 過渡光電流波形

TOF 法を用いて、液晶材料 *Ph-BTBT-4S-3* の SmE 相を示す温度領域における正電荷の過渡光電流を得た。図 4.5 に示すように、各温度においていずれの波形も非分散型であり、さらに、200 [°C] 付近から -120 [°C] 付近まで約 300 [°C] 以上の温度領域で、過渡光電流波形には対向電極にキャリアが到達したことを示す明確なトランジットが観測された。

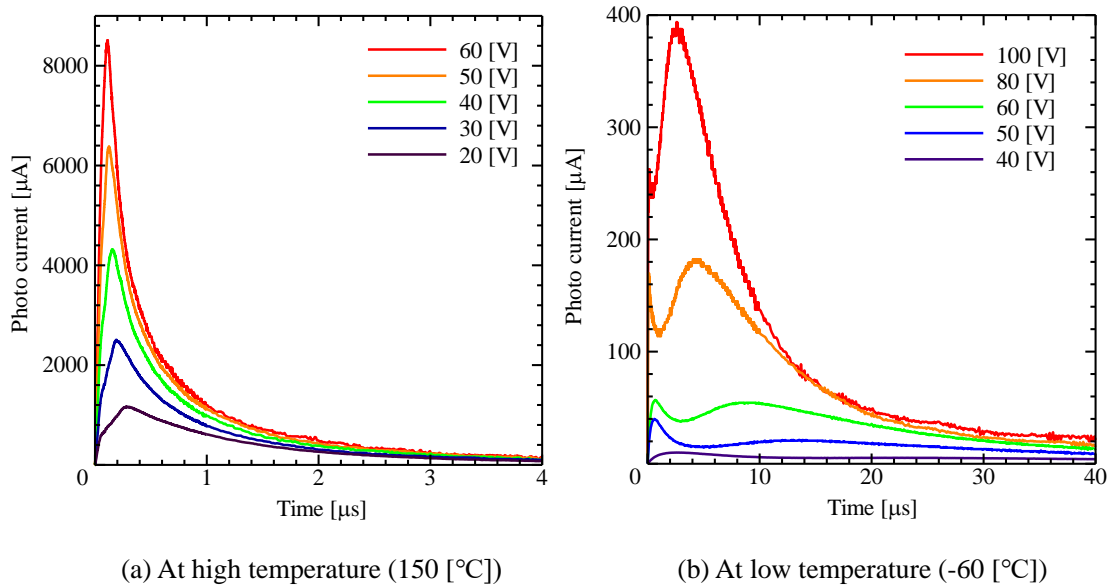


図 4.4: Transient photo current curves

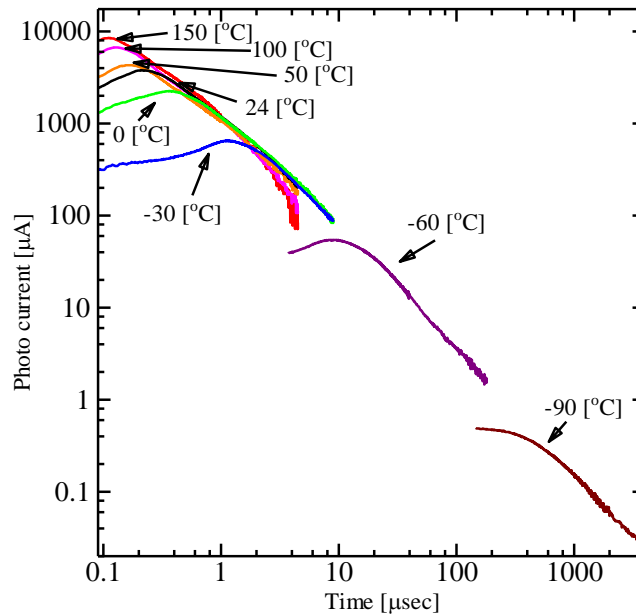


図 4.5: Transient photocurrent curves in several temperature. (applied voltage = 60 [V])

室温以上の高温領域に近い温度では、過渡光電流波形に立ち上がりの遅れが見られた。TOF 測定においては、時定数 RC の値がトランジットタイム t_T より十分小さくなるように、抵抗 R を選択し、また収集電荷量が試料セルの幾何学的電気容量から見積もられる電荷量に比べて十分小さくなるように、励起用の窒素レーザの光強度を調節したので、測定回路上の時定数 RC の遅れや空間電荷による波形の歪みが起こらないように配慮した。

したがって、この光電流波形に現れた立ち上がりの遅れは、キャリアの測定条件によって生ずる波形の変形ではない。この特徴的な過渡光電流の波形は光照射によって生成されたキャリア（正電荷）の多くが、ITO 照射電極界面の浅いトラップ（インターフェーストラップ）に捕まり、それらが熱的に脱トラップされた後に輸送されるために生ずる遅れであると考えられる。このとき液晶セル中で光生成したキャリアのうち、インターフェーストラップに捕まらなかったキャリアも存在し、このキャリアが十分存在して、インターフェーストラップにつかまらずに輸送され、対向電極に到達したところで、光電流は低下を始めるので、光電流波形にピークが現れる [39],[27]。

本研究では、ITO 電極の代わりにインターフェーストラップの違いによる効果を見るため、Al 電極を用いて、液晶材料 Ph-BTBT-4S-3 の TOF 法による過渡光電流波形の観測（測定温度は室温である。）を行ったところ、図 4.6 に示すような光電流が観測された。

Al 電極を用いた結果、電流波形の遅れは軽減され、この時のトランジットタイムは ITO 電極を用いたときに観測される過渡光電流のピーク値から見積もったトランジットタイムとほぼ同様の値を示した。

そこで本実験では図 4.5 に示した過渡光電流波形のピークをトランジットタイムとし見積もり、キャリアの移動度を式 2.4 から計算した。

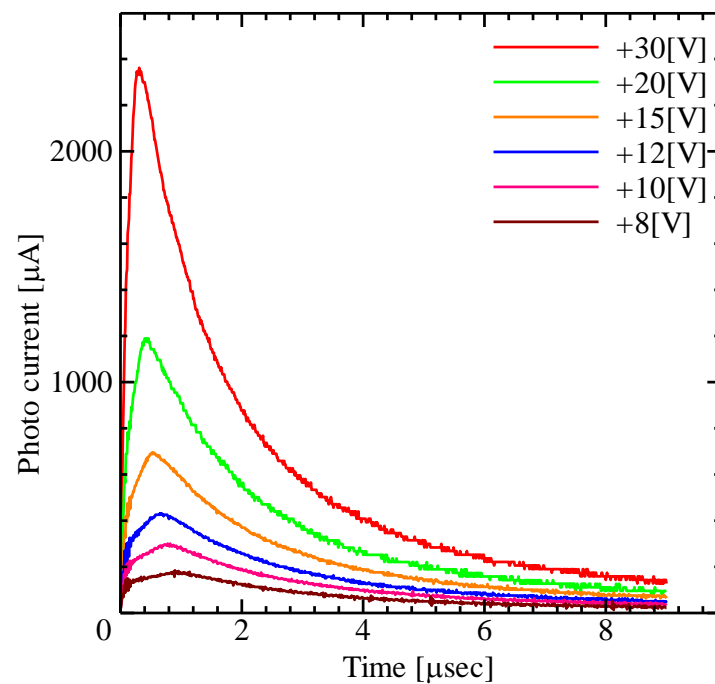


図 4.6: Transient photocurrent curves of Ph-BTBT-4S-3 with liquid crystal cell using Al electrode.

4.2.2 キャリア移動度の電界強度・温度依存性

図 4.5 に示されたように約 300 [°C] 以上の幅広い温度領域に渡って同一の液晶相で TOF 法から、明確なキック点を確認できる過渡光電流波形が得られたのでトランジットタイムを見積もり、これより算出された移動度を測定温度に対してプロットした結果を図 4.7 に示す。

図 4.7 に示すように、移動度は高秩序の液晶相である SmE 相の 80 [°C] 以上の温度領域において 0.1 [cm^2/Vs] 以上の高い値を示した。また、室温以上の温度領域では、キャリア移動度の温度依存性は小さいのに対して、室温以下の温度領域では、温度が低下するに従い、キャリアの移動度は何桁にもわたり大きく減少し、大きな温度依存性を有することが明らかになった。移動度の温度依存性がどのような特性を有しているのか後の節でモデル式に基づいて解析する。

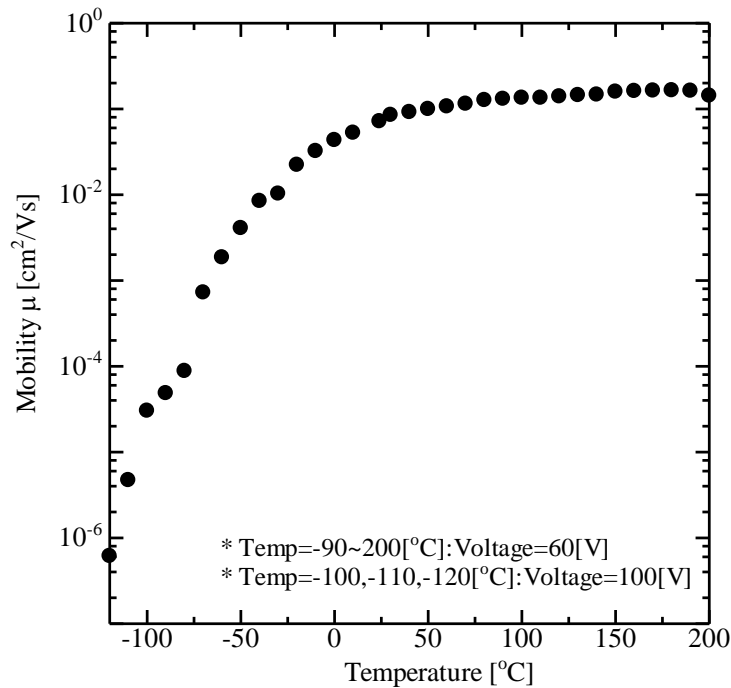


図 4.7: Temperature dependence of hole mobility of Ph-BTBT-4S-3.

次に、各温度におけるキャリアの移動度を電界強度に対してプロットをした結果を図 4.8 に示す。

室温以上の温度領域では、キャリアの移動度の電界強度依存性は殆どなかった。一方で、室温以下の温度領域では、図 4.8 に示すように、電界強度依存性は移動度の対数が電界強度の平方根に比例する Poole-Frenkel 的な依存性 ($\mu = \gamma\sqrt{E}$) を示した。このようなキャリアの移動度の挙動は、アモルファス材料でよく観測される、温度・電界強度の依存性と同様の特徴的な特性を示し、アモルファスの場合と同様に電荷輸送を担う準位の乱れを反映しているものと考えられる。

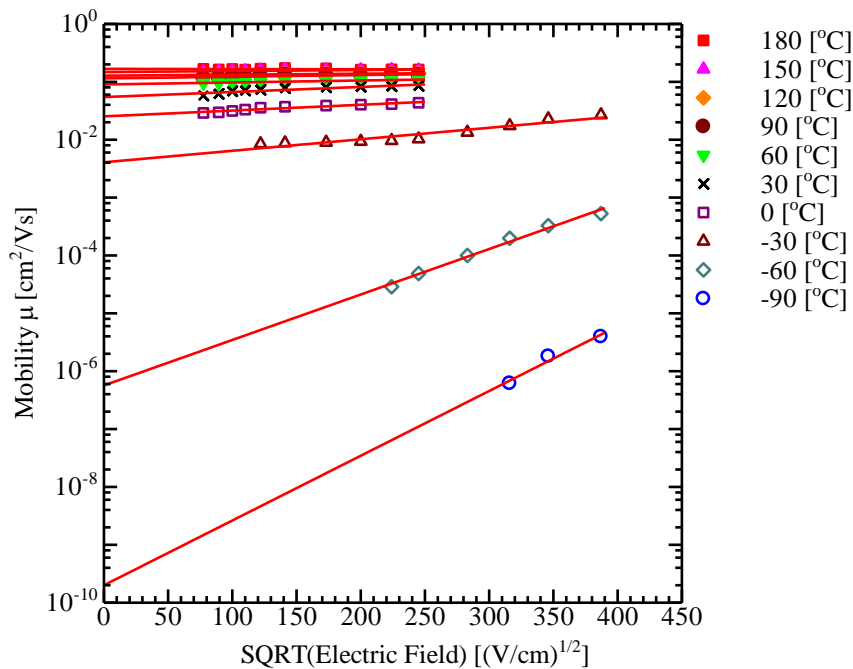


図 4.8: Field dependence of hole mobility of Ph-BTBT-4S-3 in several temperatures.

以上のキャリアの移動度の温度・電界強度依存性から、電荷輸送準位の乱れをモデルとして表した Gaussian Disorder Model (GDM) [?] に基づくモデル式をアモルファス材料の場合と同様に適用し、このキャリアの移動度の温度・電界強度依存性の解析を行った。

4.2.3 Gaussian Disorder Model (GDM) による解析

キャリア移動度の電界強度・温度依存性を調べるために、図 4.8 で示したキャリア移動度の電界強度依存性を電界 $E = 0$ に外し、ゼロ電界におけるキャリアの移動度の温度依存性を得た。これは、式 2.16 において

$$\exp \left[C \left\{ \left(\frac{\sigma}{k_B T} \right)^2 - \Sigma^2 \right\} \sqrt{E} \right] = 1$$

と電界強度依存性を部分をゼロとし、式 4.1 に示すように温度依存性の部分のみに変換し、キャリアの移動度の温度依存性を検討した。

$$\mu = \mu_0 \exp \left[- \left(c \frac{\sigma}{k_B T} \right)^2 \right] \quad (4.1)$$

図 4.8 より、実験から得られた移動度の電界強度・温度依存性について、 $E = 0$ の外挿をし、見積もったゼロ電界強度の移動度の温度依存性（縦軸を $E = 0$ の外挿をし見積もったゼロ電界強度の移動度、横軸を T^{-2} ）を図 4.9 に示す。

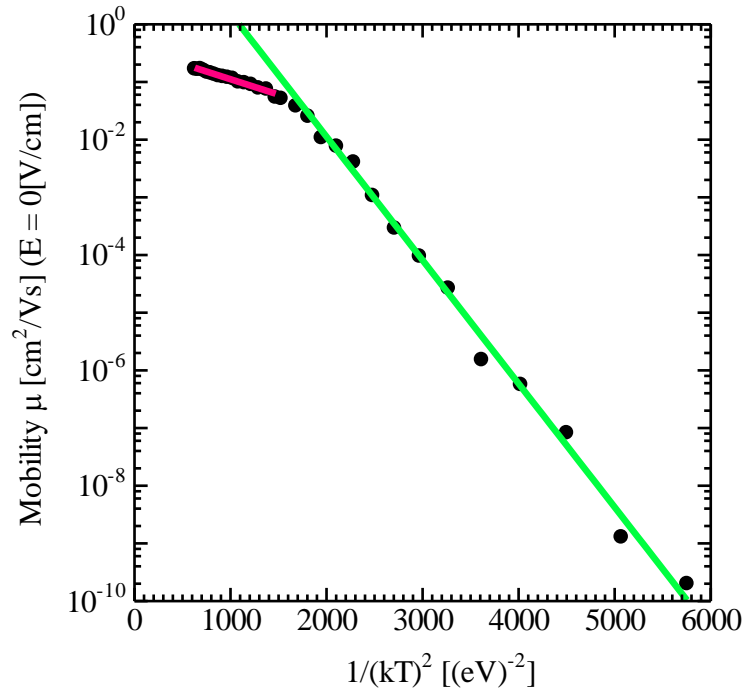


図 4.9: Temperature dependence of zero field mobility.

図 4.9 を見ると、ゼロ電界強度の移動度の温度依存性は、室温付近を境とし、2つの異なる温度依存性を示した。電界強度依存性を有する室温より低い温度領域について解析を行った。

4.2.4 室温より低い温度領域における Gaussian Disorder Model (GDM) による解析

TOF 法により測定された SmE 相における移動度の挙動は、図 4.7, 図 4.8 に示したように、低温領域において Pool-Frenkel 的な電界強度依存性を示したことから GDM によって説明できる。このことから室温以下の温度領域のゼロ電界強度の移動度を温度に対してプロットし、GDM を適用し、フィッティングを行った結果を図 4.10 に示す。

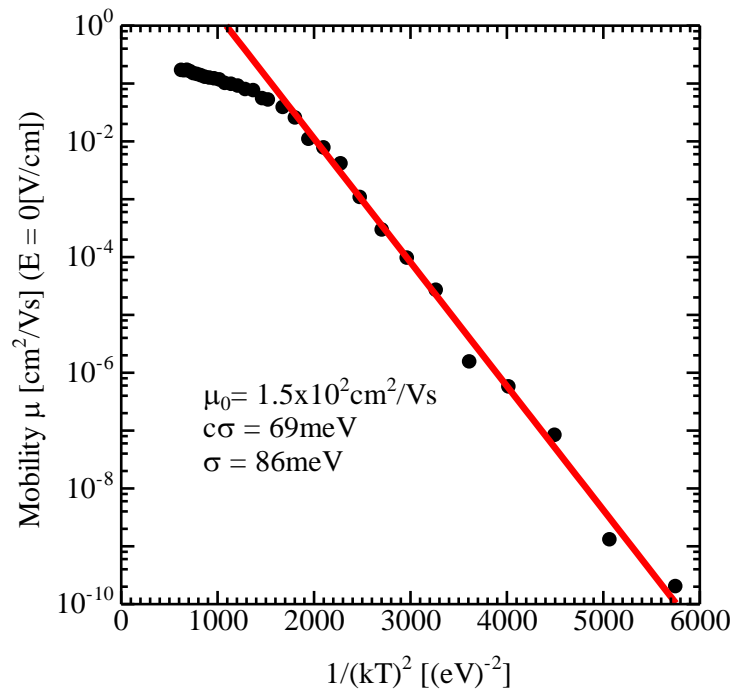


図 4.10: Temperature dependence of zero field mobility GDM fitting in low temperature range.

移動度の温度依存性は図 4.10 に示したように、移動度の対数が温度の 2 乗の逆数に対し線形となった。この傾きより、 $c\sigma$ が 69 [meV]、 σ が 87 [meV] と見積もられた (c は次元と関係し、伝導パスの多さに依存して決まる。ここでは 2 次元伝導パスとして $c = 0.80$ を用いた)。即ち、この σ の値がこの液晶材料 Ph-BTBT-4S-3 の SmE 相における DOS の Gauss 分布の幅であると考えることができる。また、2.16, 式 4.1 のプリファクターであ

る μ_0 は 1.5×10^2 [cm^2/Vs] と算出された。この結果、結晶相に近い高秩序の凝集構造を持つ SmE 相における電荷輸送特性は、キャリアの移動度自身は 10^{-2} から 10^{-1} [cm^2/Vs] と大きいもの、従来報告されているヘテロ元素を含まない炭化水素鎖を有するターチオフェン誘導体の SmB_{hexa} 相や SmE 相などの液晶相の $c\sigma$ が $45 \sim 51$ [meV] よりも若干大きな $c\sigma$ が 69 [meV] の値となった。

このことは、液晶材料 Ph-BTBT-4S-3 のコア部である BTBT 骨格には、永久双極子はないものの、アルキル鎖部に硫黄原子 (S) による永久双極子を持ち、アルキル鎖が液体のように自由に運動することによって、永久双極子の向きに乱れを生じる。これにより、向きが乱れた永久双極子が作る電界により、キャリアがホッピングする各サイトのエネルギーレベルの乱れが大きくなるためであると考えられた [34],[46]。

実際に、量子化学計算の Gaussian09 (B3YLP/6-311G(d,p)) を用いて Ph-BTBT-4S-3 の永久双極子モーメントの大きさを見積もったところ、 1.5D であった。比較として、アルキル鎖として炭化水素のみの Ph-BTBT 誘導体の永久双極子モーメントは 0.35D であった。この炭化水素のみの Ph-BTBT 誘導体とアルキル鎖部に硫黄原子を置換した Ph-BTBT-4S-3 の永久双極子モーメントの値を比較すると、Ph-BTBT-4S-3 の永久双極子モーメントの値は大きな値である。このことから、Ph-BTBT-4S-3 の σ が永久双極子を持たない液晶分子の示す σ に比べ比較的大きな値を示したことが説明できる。

4.3 液晶材料 *Ph-BTBT-4O-3* の電荷輸送特性

4.3.1 過渡光電流波形

TOF 法を用いて、液晶材料 *Ph-BTBT-4S-3* の SmE 相を示す温度領域における正電荷の過渡光電流は、高温領域において図 4.11(a) に示すような過渡光電流波形が得られ、低温領域においては図 4.11(b) に示すような過渡光電流波形が得られ、液晶材料 *Ph-BTBT-4S-3* の SmE 相を示す温度領域における正電荷の過渡光電流は、図 4.5 に示すように、各温度においていずれの波形も非分散型であり、さらに、200 [°C] 付近から -120 [°C] 付近まで約 300 [°C] 以上の温度領域で、過渡光電流波形には対向電極にキャリアが到達したことを示す明確なトランジットが観測された。

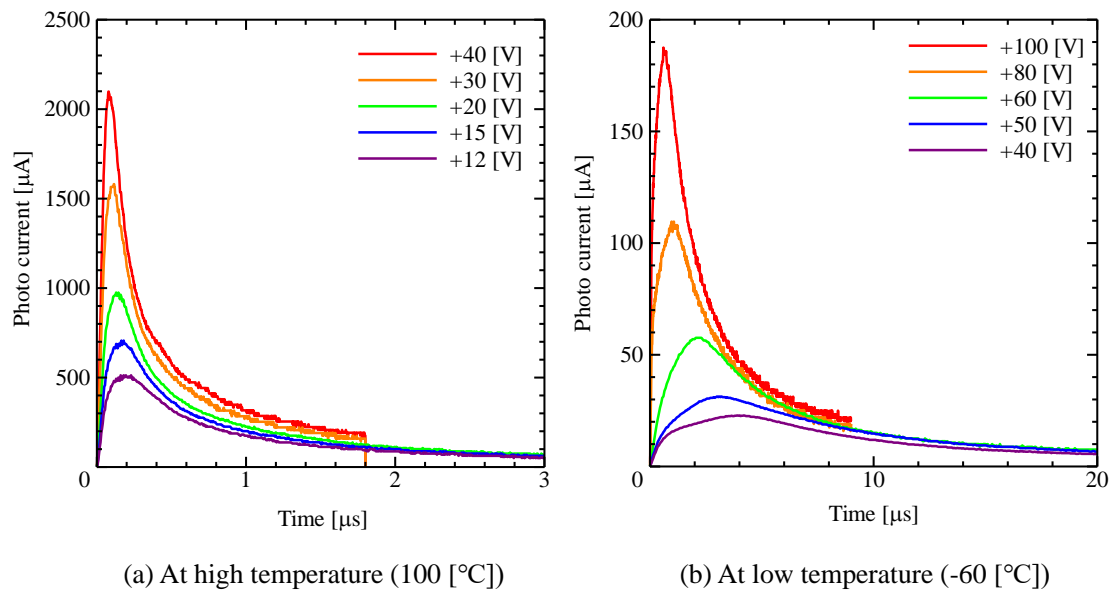


図 4.11: Transient photocurrent curves.

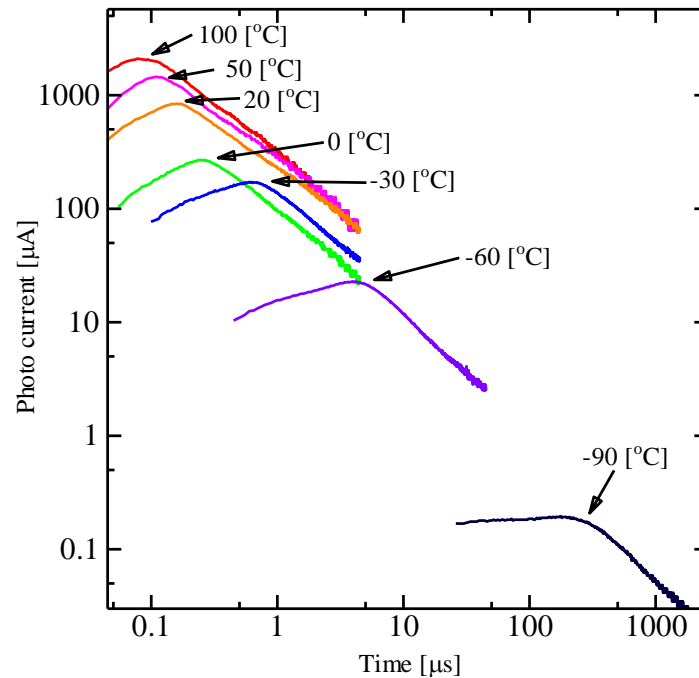


図 4.12: Transient photocurrent curves in several temperatures. (applied voltage = 40 [V])

図 4.5 に示した Ph-BTBT-4S-3 の過渡光電流波形と同様に、図 4.12 に示した Ph-BTBT-4O-3 は高温領域に近い温度では立ち上がりの遅れが見られた。TOF 測定においては、時定数 RC の値がトランジットタイム t_{τ} より十分小さくなるように、抵抗 R を選択し、また、収集電荷量が試料セルの幾何学的電気容量から見積もられる電荷量に比べて十分小さくなるように、励起用の窒素レーザの光強度を調節し、測定回路上の RC の遅れや空間電荷による波形の歪みが起こらないように配慮しているため、この光電流波形に現れた立ち上がりの遅れは、設定した測定条件から考えて、測定回路上の時定数 RC の遅れや空間電荷による波形の歪みではなく、この立ち上がりの遅れは、光照射によって生成されたキャリア（正電荷）の多くが、ITO 照射電極界面のトラップ（インターフェーストラップ）に捕まり、それらが熱的に脱トラップされ、輸送される際の遅れであると考えられる。また、液晶セル中にはこのインターフェーストラップに捕まらなかったキャリアも存在し、このキャリアが輸送され、対向電極に到達すると、光電流は低下するため、光電流波形にピークが現れるそこで、Ph-BTBT-4S-3 の測定時と同様に、Ph-BTBT-4O-3 における電流波形にピークが現れた時間を正電荷の到達時間として、キャリアの移動度の見積もりを行った。

4.3.2 キャリア移動度の電界強度・温度依存性

図 4.12 に示されたように、約 300 [°C] 以上の温度領域で得られた過渡光電流波形から見積もられたトランジットタイムから、算出された移動度を測定温度に対してプロットした結果を図 4.13 に示す。

図 4.13 に示すように、移動度は高秩序の液晶相である SmE 相の 80 [°C] 以上の温度領域において 0.2 [cm²/Vs] 以上の高い移動度を示した。室温以上の温度領域では、キャリア移動度の温度依存性は小さいのに対して、室温以下の温度領域では、温度が低下するに従い、キャリアの移動度は温度依存性は強く、何桁にもわたり大きく減少していることが明らかになった。

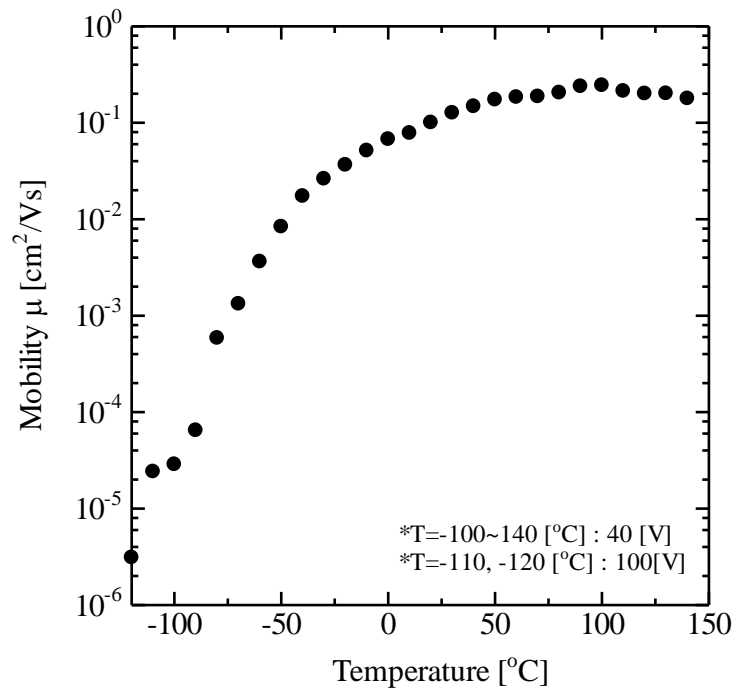


図 4.13: Temperature dependence of hole mobility of Ph-BTBT-4O-3.

各温度におけるキャリアの移動度を電界強度に対してプロットをした結果を図 4.14 に示す。

図 4.8 に示した液晶材料 *Ph-BTBT-4S-3* と同様な結果となっており、室温以上の温度領域では、キャリアの移動度の電界強度依存性は殆どなかった。一方で、室温以下の温度領域では、図 4.14 に示すように、電界強度依存性は移動度の対数が電界強度の平方根に比例する Poole-Frenkel 的な依存性 ($\mu = \gamma\sqrt{E}$) を示した。このようなキャリアの移動度の挙動は、アモルファス材料でよく観測される、温度・電界強度の依存性と同様で特徴的な特性であり、電荷輸送準位の乱れを反映しているものと考えられる。

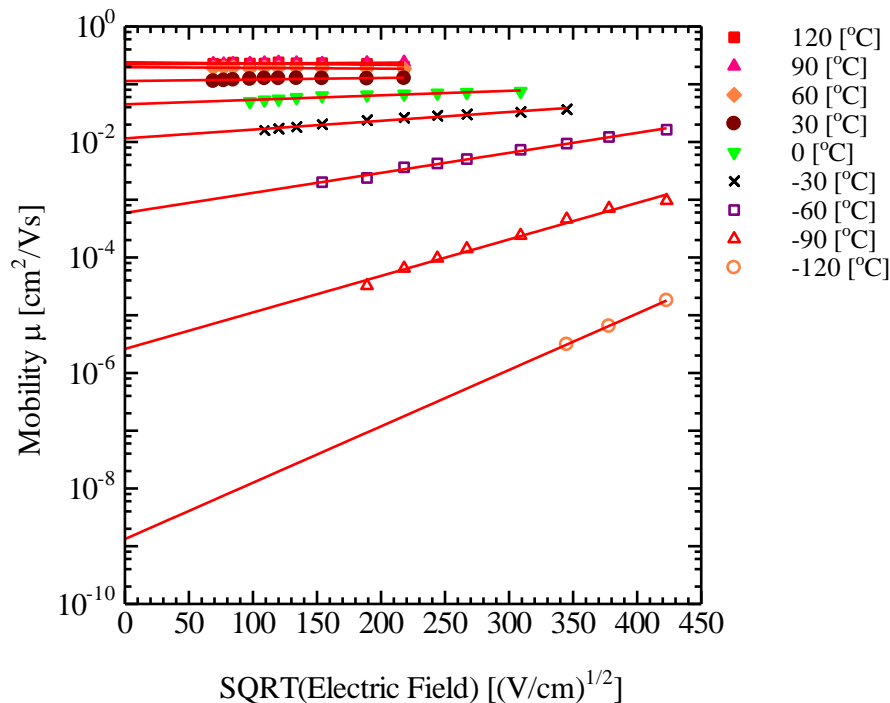


図 4.14: Field dependence of hole mobility of *Ph-BTBT-4O-3* in several temperatures.

以上のキャリアの移動度の温度・電界強度依存性から、液晶材料 *Ph-BTBT-4S-3* の電荷輸送特性のモデル式を用いた解析と同様に、電荷輸送準位の乱れをモデルとして表した Gaussian Disorder Model (GDM) に基づくモデル式を適用し、このキャリアの移動度の温度・電界強度依存性の解析を行った。

4.3.3 Gaussian Disorder Model (GDM) による解析

キャリアの移動度の温度依存性を調べるために、図 4.14 に示した移動度の電界強度依存性を $E = 0$ に外挿をし、ゼロ電界での移動度の温度依存性が得られる。Ph-BTBT-4S-3 の時と同様に、式 2.16 において

$$\exp \left[C \left\{ \left(\frac{\sigma}{k_B T} \right)^2 - \Sigma^2 \right\} \sqrt{E} \right] = 1$$

と電界強度依存性の部分をゼロとし、式 4.2 に示すように温度依存性の部分のみに変換し、キャリアの移動度の温度依存性を検討した。

$$\mu = \mu_0 \exp \left[- \left(c \frac{\sigma}{k_B T} \right)^2 \right] \quad (4.2)$$

図 4.14 より、 $E = 0$ の外挿をし見積もったゼロ電界強度の移動度の温度依存性（縦軸を $E = 0$ の外挿をし見積もったゼロ電界強度の移動度、横軸を T^{-2} ）を図 4.15 に示す。

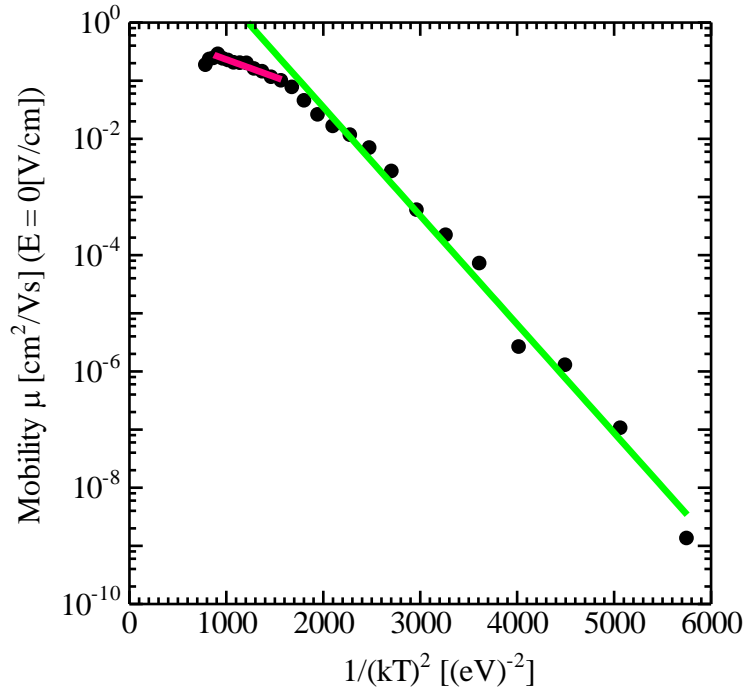


図 4.15: Temperature dependence of zero field mobility.

図 4.15 を見ると、Ph-BTBT-4S-3 におけるゼロ電界強度の移動度の温度依存性をプロットした図 4.9 と同様な挙動を示し、Ph-BTBT-4O-3 におけるゼロ電界強度の移動度の温度

依存性は、室温付近を境とし、2つの異なる温度依存性を示した。まず、室温より低い温度領域について解析を行った。

TOF 法により測定された SmE 相における移動度の挙動は、図 4.13, 図 4.14 に示したように、低温領域において Pool-Frenkel 的な電界強度依存性を示したことから GDM によって説明できる。このことから室温以下の温度領域のゼロ電界強度の移動度を温度に対してプロットに対して、GDM を適用し、フィッティングを行った結果、移動度の温度依存性は図 4.15 に示したように、室温より低い温度領域において移動度の対数は温度の二乗の逆数に比例して線形となった。この傾きより、 $c\sigma$ が 65 [meV], σ が 81 [meV] と見積もられた。即ち、この σ の値がこの液晶材料 Ph-BTBT-4O-3 の SmE 相における DOS の Gauss 分布の幅であると考えることができる。また、プリファクターである μ_0 は 1.9×10^2 [cm²/Vs] と算出された。Ph-BTBT-4S-3 と同様、Ph-BTBT-4O-3 の SmE 相における電荷輸送特性は 10^{-2} から 10^{-1} [cm²/Vs] と高いものの、従来報告されているヘテロ元素を含まない炭化水素鎖を有するターチオフェン誘導体の SmB_{hexa} 相や SmE 相などの液晶相の $c\sigma$ が 45 ~ 51 [meV] よりも若干大きな $c\sigma$ が 69 [meV] の値となった。

4.4 第4章のまとめ

高秩序の液晶相である SmE 相を約 300 [°C] 以上の温度領域で示す Ph-BTBT-4S-3, Ph-BTBT-4O-3 の両液晶材料における電荷輸送特性を TOF 法にて評価を行った。両材料ともカラムクロマトグラフィーと再結晶による精製により -130 [°C] といった低温までの移動度を見積もることができた。室温を境にして、移動度は2つの異なる温度依存性を示した。室温以下の温度領域においては、移動度の温度依存性の挙動は、Poole-Frenkel 的な電界強度依存性が見られ、GDM により支配された電荷輸送特性が示唆された。移動度の温度依存性は、移動度の対数が温度の二乗の逆数に比例し、状態密度の Gauss 分布の幅である σ や 2.16 のプリファクターである μ_0 を見積もることができた。

表 4.1 に示すように、Ph-BTBT-4S-3 の σ は 86 [meV], Ph-BTBT-4O-3 の σ は 81 [meV] と近い値を示した。状態密度の分布幅が広がる要因として誘導体が有する永久双極子の影響が考えられる。2つの誘導体の永久双極子モーメントは、量子化学的手法である Gaussian09 (B3LYP/6-311G(d,p)) より、Ph-BTBT-4S-3 では 1.5 D, Ph-BTBT-4O-3 では 1.0 D と計算された。永久双極子は DOS の分布幅 σ に比例することがアモルファス材料では知られている。Ph-BTBT-4S-3 と Ph-BTBT-4O-3 の永久双極子モーメントの違いから予想される σ は 1.5 倍違いが予測されるにも関わらず、実験結果はほとんど変わらなかった。これは、永久双極子を形成する部位がアルキル鎖にありスメクチック層構造による電荷輸送に寄与する Ph-BTBT 部位と永久双極子の距離が約 6 [Å] と大きいために σ への影響が小さかったと考えられる。この結果から考えると、 σ の由来は側鎖による効果ではなく、Ph-BTBT 骨格に由来するものであると推測される。

表 4.1: Comparison of each parameter of Ph-BTBT-4S-3 and Ph-BTBT-4O-3.

液晶材料	μ_0 [cm ² /Vs]	$c\sigma$ [meV]	σ [meV]	永久双極子モーメント
Ph-BTBT-4S-3	1.5×10^2	69	87	1.5 D
Ph-BTBT-4O-3	1.9×10^2	65	81	1.0 D

一方で、高温領域に近い温度では、電界強度依存性は殆ど見られず、移動度の温度依存性は緩やかな正の温度依存性を示している。また、GDM を適用し、状態密度の Gauss 分布の幅である σ を見積もったところ、低温領域の特性から見積もられた σ の値とは異なり、同一の液晶相において状態密度の Gauss 分布の幅 σ が急激に変化することは考えにくいことから、高温領域においては、キャリアの電荷輸送特性の挙動は、GDM による挙動ではなく、他のホッピング伝導モデルを考える必要がある。

GDM に代わる他のホッピング伝導モデルを適用、解析は、次章で述べる。

第 5 章 高温域での電荷輸送特性

前章で約 300 [°C] 以上の幅広い温度領域において単一の高秩序の液晶相であるスメクチック E (SmE) 相を示す液晶材料である Ph-BTBT-4S-3, Ph-BTBT-4O-3 の電荷輸送特性を TOF 法を用いて評価した。その結果, 室温を境にして, 正電荷の移動度は 2 つの異なる温度依存性を示した。室温以下の低温領域においては, 移動度の温度依存性の挙動は, Poole-Frenkel 的な電界強度依存性が見られた。Gaussian Disorder Model (GDM) により電荷輸送特性の解析により, 状態密度の Gauss 分布の幅である σ が約 80meV と見積もられた。しかしながら, 高温領域における電荷輸送特性については移動度が電界強度に依存しないなど, 通常の GDM で解釈される電荷輸送特性では説明できず, 他のホッピング伝導機構を考える必要がある。

そこで本章では, 両液晶材料における, 室温以上の温度領域における, キャリア伝導について活性化型の Marcus の電子移動モデルを適用し解析を行った。

前章の 4.2.4, 4.3.4 において, 室温以上の温度領域における正電荷の移動度は, 電界強度依存性は殆どなく, 緩やかな正の温度依存性を示していることが分かった。このことをふまえ, Ph-BTBT-4S-3, Ph-BTBT-4O-3 の両液晶材料の移動度の温度依存性に対しての Marcus の電子移動モデルを適用し, 解析を行った。

5.1 室温より高い温度領域における Gaussian Disorder Model (GDM) による解析

5.1.1 Ph-BTBT-4S-3

TOF 法により測定された SmE 相における移動度の挙動は、図 4.7, 図 4.8 に示したように、室温以下の低温領域においては、Pool-Frenkel 的な電界強度依存性を示したことから GDM によって説明できた。

一方で、同一液晶相 SmE 相を示している温度領域である室温以上の高温領域では、キャリア移動度の温度依存性は小さく、また電界強度依存性は殆どなかった。通常 GDM で説明される系においては移動度の電界強度依存性を示すが、キャリアの準位について空間相関が小さい場合は GDM において電界強度依存性は小さい。また、高温領域では電界強度依存性は小さくなる。

そこで、このような空間相関が小さい、または高温での GDM に従う挙動の可能性を調べるため、低温領域と同様に、室温以上の高温領域のキャリアの輸送特性について、GDM を適用して解析を行ってみた結果を図 5.1 に示す。

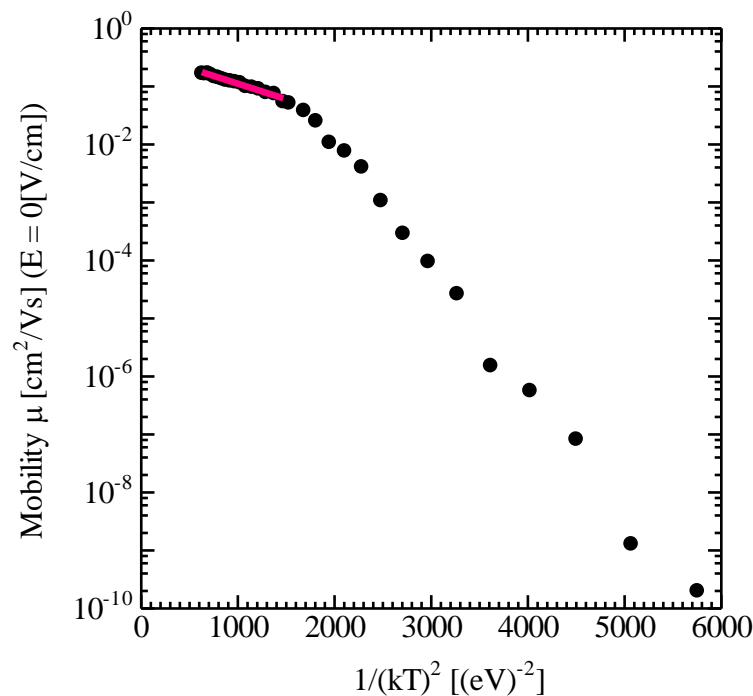


図 5.1: Temperature dependence of zero field mobility GDM fitting in high temperature range.

低温領域と同様に，GDMにてフィッティングを行った結果，図 5.1 に示すように，移動度の対数は温度の二乗の逆数に対して線形となっているように見える。ただし，低温領域とは異なり，傾きがかなり小さく見える。この傾きから $c\sigma$ が 35 [meV]， σ が 44 [meV] と見積もられた。この値と室温以下の温度領域における DOS の Gauss 分布の幅である σ が 87 [meV] と比較すると， σ の値が変化している。

一般的に，同一液晶相温度領域内において，DOS の Gauss 分布の幅 σ の値が変化することは考えにくく，室温以下の温度領域における電荷輸送特性の挙動とは異なる挙動を示していると考えられる。また，室温以上の温度領域において図 5.2 に示すように，キャリアの移動度の電界強度依存性がほとんどない点からも，Ph-BTBT-4S-3 の SmE 相を示す温度領域において室温よりも高温領域の電荷輸送は電荷輸送は GDM による挙動でないと考える。

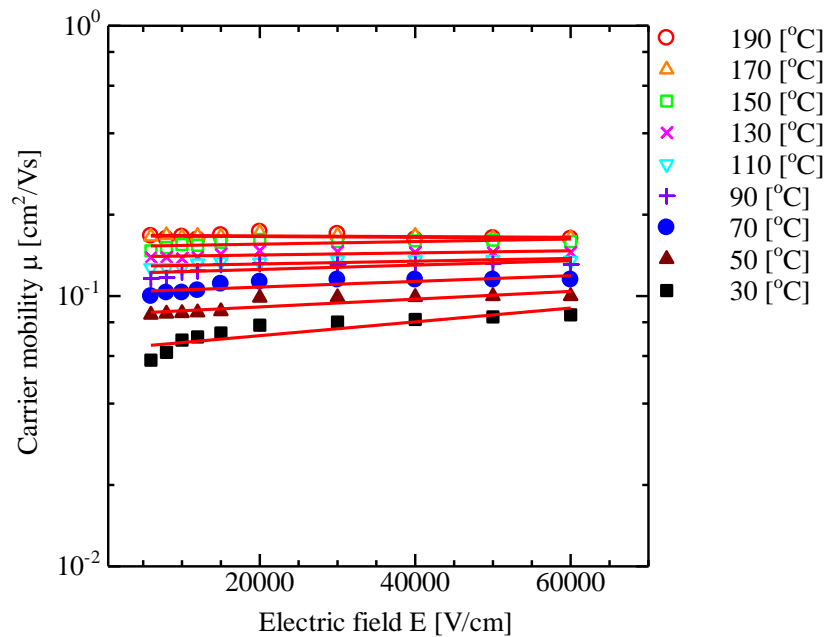


図 5.2: Electric field dependence of carrier mobility in high temperature range.

5.1.2 Ph-BTBT-4O-3

TOF 法により測定された SmE 相における移動度の挙動は、Ph-BTBT-4S-3 と同様に、図 4.13, 図 4.14 に示したように、室温以下の低温領域においては、Pool-Frenkel 的な電界強度依存性を示した。

一方で、同一液晶相 SmE 相を示している温度領域内かつ室温以上の高温領域では、キャリアの移動度の挙動は温度依存性は小さく、また電界強度依存性は殆どなかった。ここでも電界強度依存性の小さな GDM の挙動を示している可能性を調べるため、低温領域と同様に、室温以上の高温領域のキャリアの輸送特性について、GDM を適用して解析を行って見た結果を図 5.3 に示す。

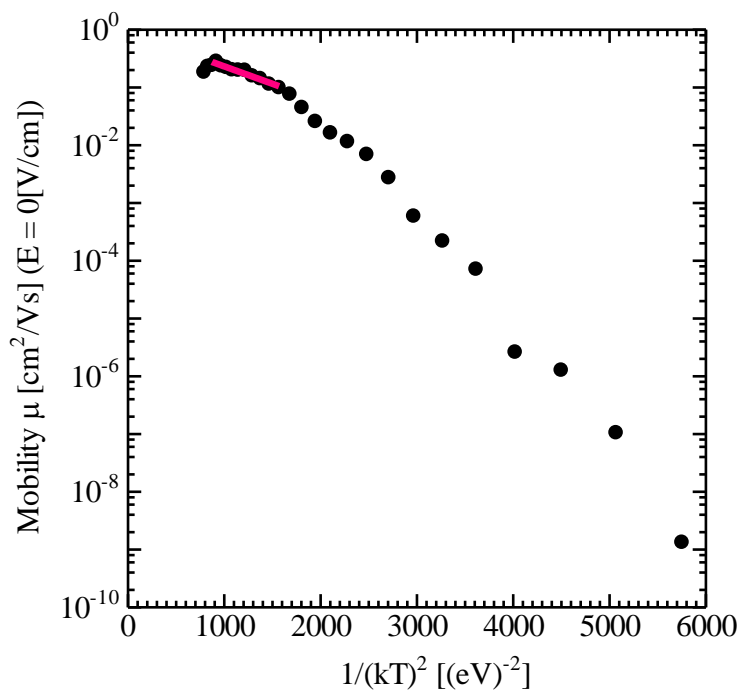


図 5.3: Temperature dependence of zero field mobility GDM fitting in high temperature range.

低温領域と同様に、GDM にてフィッティングを行った結果、図 5.3 に示すように、移動度の対数は温度の二乗の逆数に対して線形となっているように見えるが、低温領域とは異なり、傾きがかなり小さく見える。この傾きから $c\sigma$ が 37 [meV], σ が 46 [meV] と見積もられた。この値と室温以下の温度領域における DOS の Gauss 分布の幅である σ が 81 [meV] と比較すると、 σ の値が変化している。

一般的に、同一液晶相温度領域内において、DOS の Gauss 分布の幅 σ の値が変化することは考えにくく、室温以下の温度領域における電荷輸送特性の挙動とは異なる挙動を示していると考えられる。したがって、状態密度の分布により支配されている GDM による挙動ではないと考える。

また、室温以上の温度領域において図 5.4 に示すように、キャリアの移動度の電界強度依存性がほとんどない点からも、Ph-BTBT-4S-3 と同様に、Ph-BTBT-4O-3 の SmE 相を示す温度領域において室温よりも高温領域の電荷輸送は GDM による挙動でないと考える。

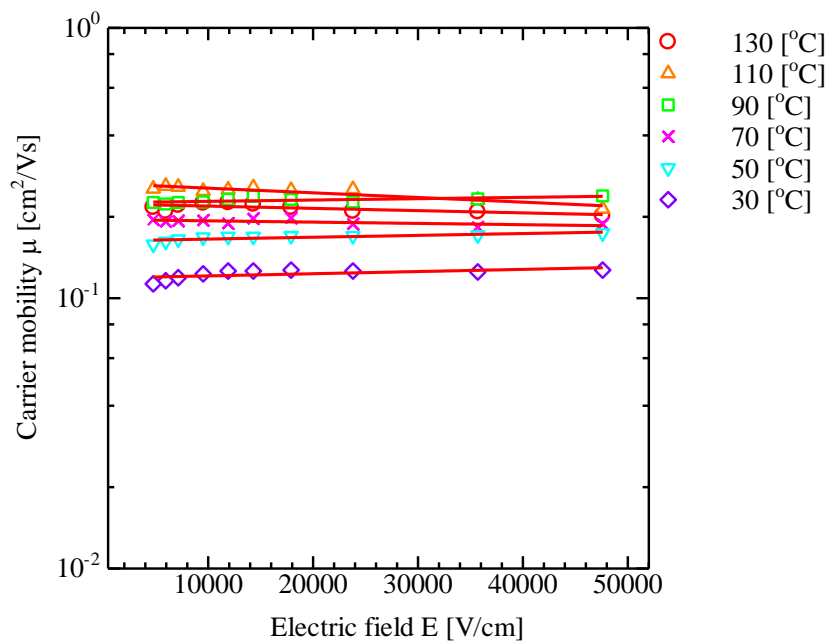


図 5.4: Electric field dependence of carrier mobility in high temperature range.

SmE 相の温度領域内で、低温領域の挙動とは明らかに異なる移動度の温度依存性は、形式上は GDM で解析できるものの、得られた σ の値は Ph-BTBT-4S-3, Ph-BTBT-4O-3, いずれも低温領域とは異なり小さな値を示した。 σ の値は、材料の構造秩序と深く関係するため、このように相変化がないにもかかわらず σ が大きく変化するとは考えにくい。したがって、高温領域において現れる移動度の温度依存性は GDM 機構は少なくとも支配因子ではない。

5.2 Marcus 型の電子移動モデルによる解析

5.2.1 Ph-BTBT-4S-3

高温領域での電荷輸送機構については、GDM とは異なる電荷輸送機構が移動度の温度依存性の支配因子となると考えられる。そこで、室温より高い温度領域においては、移動度に電界強度依存性はなく、アレニウス型の温度依存性のみを示しているとして熱活性化型の特性を解析する為に、温度 T の逆数の Plot に直した結果を図 5.5 に示す。

この結果から、移動度の対数は、温度 T の一乗の逆数に比例した。即ち、移動度の挙動はアレニウス型の熱活性化の温度依存性を示した。この傾きから、活性化エネルギー E_a は 0.08 [eV] と求めた。

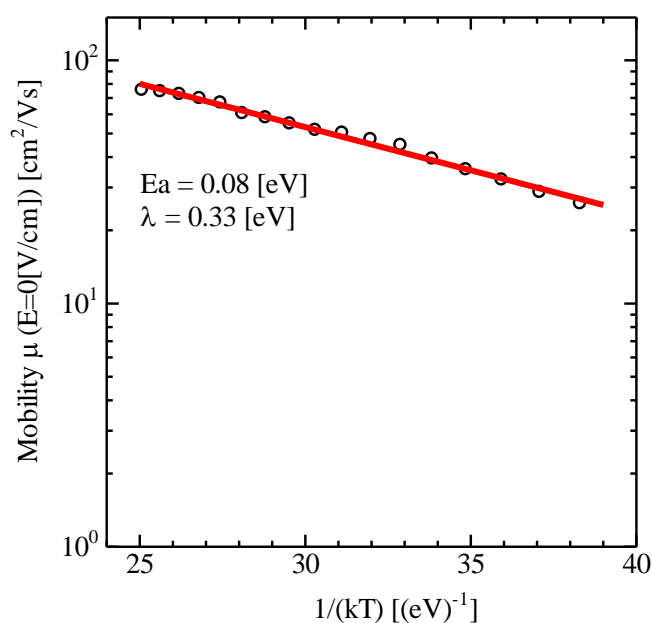


図 5.5: Arrhenius plot for zero field mobility of Ph-BTBT-4S-3.

このような移動度に熱活性化型の温度依存性が現れる現象は外因的な要因として、バルクの不純物分子がトラップとして働いて、活性化エネルギーがトラップ深さに対応していることがある。しかしながら、そのような不純物トラップがあったとすると、室温以下の温度領域においてもトラップの影響を受けた電荷輸送で律速されることが考えられる。しかしながら、室温以下においては移動度の電界強度依存性が現れ、低温領域でこの活性化型の挙動を示していない。不純物トラップの機構であるとする、低温領域での本挙動は説明がつかない。したがって、バルクの不純物トラップに由来する値ではなく、式 2.20 に示されている、Marcus 型の電子移動に由来する機構を考えることにした。

このマーカスの式 2.20 における，活性化エネルギー ΔE_a 部を示している式 2.19 において，室温以上の温度領域で GDM が適用されず，電界強度依存性や局在準位のエネルギー分布が無視できるとすると $\Delta G = 0$ となり，活性化エネルギー E_a は式 5.1 と表すことができる。

$$E_a = \frac{\lambda}{4} \quad (5.1)$$

この式 5.1 から λ を求めると， $\lambda = 0.33$ [eV] と算出された。即ち，このキャリアの伝導は再配置エネルギー $\lambda = 0.33$ [eV] の Marcus 型の電子移動に律速されたホッピング伝導であると考えられる。

5.2.2 Ph-BTBT-4O-3 における高温領域の電荷輸送特性の解析

Ph-BTBT-4S-3 と同様に、室温より高い温度領域における移動度のアレニウス型の温度依存性を解析する為に、温度 T の逆数の Plot に直した結果を図 5.6 に示す。

この結果から、移動度の対数は、温度 T の一乗の逆数に比例した。即ち、Ph-BTBT-4S-3 と同様に、移動度の挙動はアレニウス型の熱活性の温度依存性を示した。この傾きから、活性化エネルギー E_a は 0.11 [eV] と求まった。

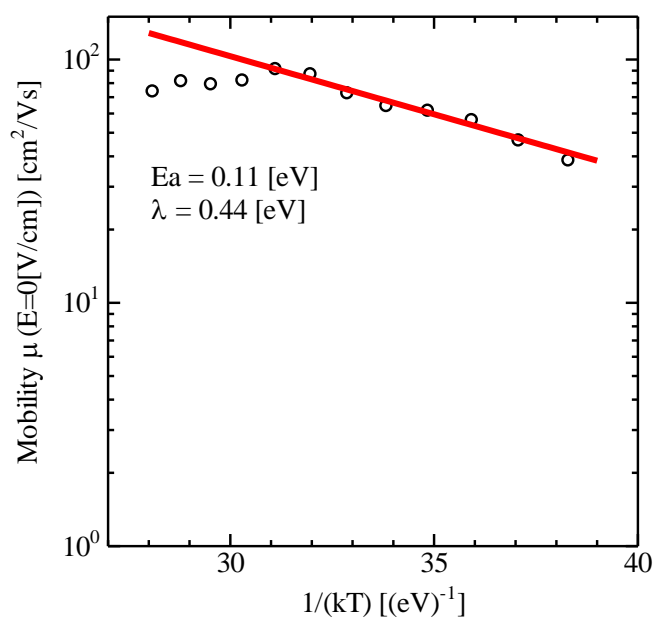


図 5.6: Arrhenius plot for zero field mobility of Ph-BTBT-4O-3.

再配置エネルギー λ を求めると、式 5.1 より、 $\lambda = 0.44$ [eV] と求まり、この値が Ph-BTBT-4O-3 における再配置エネルギーに律速された Marcus 型の Hopping 伝導であると考えられる。

5.3 Ph-BTBT-4S-3 と Ph-BTBT-4O-3 の比較

Ph-BTBT-4S-3 と Ph-BTBT-4O-3 の両液晶材料における実験結果より求めた再配置エネルギーは表 5.1 に示すように、Ph-BTBT-4S-3 は $\lambda = 0.33$ [eV]、Ph-BTBT-4O-3 は $\lambda = 0.44$ [eV] と違いが現れた。2 つの誘導体の正電荷の再配置エネルギーは、量子化学的手法である Gaussian09 を用いた DFT (B3LYP/6-311G(d,p)) により、Ph-BTBT-4S-3 では 0.18 [eV] であり、Ph-BTBT-4O-3 では 0.25 [eV] と計算された。正電荷の再配置エネルギーは Ph-BTBT-4O-3 の計算値および実験値が共に Ph-BTBT-4S-3 よりも 1.3~1.4 倍程度大きくなっており、室温よりも高温の領域の電荷輸送特性が Marcus 理論により律速されたホッピング伝導によると考えられる。

表 5.1: Comparison of reorganization energy of Ph-BTBT-4S-3 and Ph-BTBT-4O-3.

液晶材料	実験値 [eV]	計算値 [eV]
Ph-BTBT-4S-3	0.33	0.18
Ph-BTBT-4O-3	0.44	0.25

しかしながら、計算値と実験値の比較をすると、実験値が計算値よりも 2 倍近く大きい。この違いの原因として、 λ が起因している領域と σ が起因している領域の切り分けが十分でないことが考えられる。Marcus の電子移動の式 2.20 において、活性化エネルギーに参与しているファクターは

$$(\lambda + \Delta G)^2 = \lambda^2 \left(1 + \frac{\Delta G}{\lambda}\right)^2$$

の右辺の 3 つであり、右辺の項 $\frac{\Delta G}{\lambda}$ における ΔG については、今回解析に用いたモデルでは考慮していない。GDM における電界強度依存性の現れない機構は支配因子ではないが、上式において ΔG に寄与する。したがって、 λ が起因しているエネルギーと σ が起因しているエネルギーの値の切り分けが出来ず、すべて λ の値に加わってしまったため、見かけ上計算値よりも実験値の再配置エネルギーが大きくなったものと考えられる。

5.4 第5章のまとめ

高秩序の液晶相である SmE 相を約 300 [°C] 以上の温度領域で示す Ph-BTBT-4S-3, Ph-BTBT-4O-3 の両液晶材料における室温以上の温度領域での電荷輸送特性の解析を行った。移動度は電界強度依存性がなく, アレイニウス型の温度依存性を示した。活性化エネルギーは 2 分子間の再配置エネルギーによって決まっていることがわかった。

キャリアの移動度は, 温度 T に対して正の挙動を示しており, 正電荷の輸送は, 温度によって活性化されるホッピング伝導であり, 室温以上の高温領域における電荷輸送特性は GDM ではなく, Marcus 型に基づく熱活性化型の電荷輸送特性を示している。

同一の液晶相 SmE 相にもかかわらず, 室温を境に低温領域と高温領域において異なる温度依存性の挙動が現れたのは次のことが考えられる。通常, GDM で説明される電荷輸送の多くはアモルファス物質であり, ランダムな分子配向のため DOS の分布幅である σ は百数十~数百 [meV] の値を持つ。この時, GDM の議論で述べたように, 正電荷のホッピング伝導の活性化エネルギーは, 式 5.2 となる。

$$\Delta = \frac{\sigma^2}{k_B T} \quad (5.2)$$

このため, σ^2 に比例するだけでなく, 温度に反比例する。したがって, 活性化エネルギー Δ は温度が高くなるほど小さくなり, 温度が低くなるほど大きくなる。

第4章で示したように, 本液晶材料の GDM の解析によって算出された σ は, 従来報告されている液晶相 ($c\sigma$ が 45~51 [meV]) よりも若干大きい値ではあったが, アモルファス物質の σ よりも小さく, 室温以上の高温領域では, ホッピングの活性化エネルギーは再配置エネルギーの寄与に対して Δ は小さくなるために電界強度依存性が消えたと考えられる。つまり, 温度上昇に伴い, キャリアの輸送に対する状態密度のエネルギーの揺らぎの影響は小さくなり, Marcus 式に基づく活性化型の温度依存性が顕在化してきたと考えられる。

第 6 章 結論

6.1 本研究のまとめと今後の展望

本研究では、縮環構造をコア部に有する Ph-BTBT 誘導体の高秩序液晶相である SmE 相における電荷輸送特性の解析を行った。

第 3 章では、広い温度領域で高秩序の液晶相である SmE 相を発現する材料として、側鎖部にチオアルキル基を有する Ph-BTBT-4S-3 とアルコキシ基を有する Ph-BTBT-4O-3 に注目し、その液晶相の発現と液晶セル中における配向状態、分子の凝集構造について評価を行った。アルキル鎖の誘導体である Ph-BTBT-10 と同様に、低秩序の液晶相である SmA 相と、高秩序の液晶相である SmE 相を発現しながら、Ph-BTBT-10 では、SmE 相は冷却過程で 90 [°C] で結晶化してしまうのに対して、Ph-BTBT-4S-3 および Ph-BTBT-4O-3 は、-130 [°C] までの低温領域まで結晶化せず、約 330 [°C] にわたる非常に幅広い温度領域で SmE 相を示すことを明らかにした。

これは、従来のアルキル鎖においては CH₂ 基といった水素原子を有することによる回転の自由度が限られることに対して、硫黄原子、酸素原子に関しては回転の自由度が高いため、側鎖部による結晶化が弱く、さらに、側鎖部の炭素-硫黄-炭素の結合角 (104 [°]) や炭素-硫黄の結合長 (154 [pm]) が炭素-炭素-炭素の結合角 (109 [°]) や炭素-炭素の結合長 (183 [pm]) と異なることより、高秩序の液晶相である SmE 相の温度域が大幅に広がったものと考えられる。

第 4 章では、高秩序の液晶相である SmE 相を、約 200 [°C] から約-130 [°C] までの幅広い温度領域で示す Ph-BTBT-4S-3, Ph-BTBT-4O-3 の両液晶材料における電荷輸送特性を TOF 法にて評価を行った。両液晶材料ともに、カラムクロマトグラフィーと再結晶による精製により、-130 [°C] といった低温領域まで明確な非分散型の過渡光電流波形を観測でき、移動度を見積もることができた。室温を境にして、移動度は 2 つの異なる温度依存性を示した。室温以下の温度領域においては、移動度の温度依存性の挙動は、Poole-Frankel 的な電界強度依存性が見られ、GDM により支配された電荷輸送特性が示唆された。移動度の温度依存性は、移動度の対数が温度の二乗の逆数に比例し、状態密度の Gauss 分布の幅である σ やプリファクターである μ_0 を見積もることができた。

Ph-BTBT-4S-3 の σ は 86 [meV], Ph-BTBT-4O-3 の σ は 81 [meV] と近い値を示した。状態密度が広がる要因として、誘導体が有する永久双極子の影響が考えられる。量子化学計算より Ph-BTBT-4S-3 と Ph-BTBT-4O-3 の永久双極子モーメントの違いから予想される σ は 1.5 倍の違いが予想されるにも関わらず、実験結果はほとんど変わらなかった。これは、永久双極子を形成する部位が側鎖部にあり、スメクチック相構造による電荷輸送特性に寄与する Ph-BTBT 部位と永久双極子の距離が約 6 [Å] と大きいために σ への影響が小さかったと考えられる。この結果から考えると、 σ の由来は側鎖による効果ではなく、Ph-BTBT 骨格に由来するものであると推測される。

第 5 章では、Ph-BTBT-4S-3, Ph-BTBT-4O-3 の両液晶材料における室温以上の温度領域で電荷輸送特性の解析を行った。室温以上の温度領域では、移動度は電界強度依存性がなく、アレニウス型の温度依存性を示した。電荷輸送特性は GDM ではなく、Marcus 型の電子移動に基づく熱活性化型の電荷輸送特性を示し、活性化エネルギーは 2 分子間の再配置エネルギーによって決まることが分かった。

同一の液晶相 SmE 相にも関わらず、室温を境にして、低温領域と高温領域において異なる温度依存性の挙動が現れたのは次のことが考えられる。通常、GDM で説明される電荷輸送の多くはアモルファス物質であり、ランダムな分子配向のため DOS の分布幅である σ は百数十～数百 [meV] の値を持つ。この時 GDM の議論で述べたように、正電荷の Hopping 伝導の活性化エネルギーは、 σ^2 に比例するだけでなく、温度に反比例する。したがって、活性化エネルギー Δ は温度が高くなるほど小さくなり、温度が低くなるほど大きくなる。

本液晶材料の GDM の解析によって算出された σ は、従来報告されている液晶相 ($c\sigma$ が 45~51 [meV]) よりも若干大きい値ではあったが、アモルファス物質の σ よりも小さく、室温以上の高温領域では、Hopping の活性化エネルギーは再配置エネルギーの寄与に対して Δ は小さくなるために電界強度依存性が消えたと考えられる。つまり、温度上昇に伴い、キャリアの輸送に対する状態密度のエネルギーの揺らぎの影響は小さくなり、Marcus 式に基づく活性化型の温度依存性が顕在化してきたと考えられる。

以上のように、本研究では、縮環構造を有する液晶性 Ph-BTBT 誘導体の高秩序の液晶相である SmE 相における電荷輸送特性の解析を行った。高秩序の液晶相である SmE 相を示す約 330 [°C] と幅広い温度領域において、室温を境に 2 つのキャリアの輸送特性を示すことが実験的に実証され、室温以下の温度領域では、 $\sigma=80$ [meV] 程度のアモルファス材料 (150 [meV] 程度) より幅の狭いエネルギーのディスオーダーを有する系の Gaussian Disorder Model に従うことが分かり、室温以上の温度領域では、キャリアの移動度は熱活性化型の温度依存性が現れ、この温度依存性は Marcus の電子移動のモデルに従うことが示唆された。これは、結晶構造に近い構造を持つスメクチック E 相の特徴として σ が小さくなり、再配置エネルギーの寄与が顕在化し、液晶中間相の電荷輸送の特徴を実証的に明らかに出来た数少ない例として、液晶相における電荷輸送を理解する上で、実験的に実証することができた重要な結論付けられる。

本研究で用いられた液晶材料のような電荷輸送特性をもつ液晶材料の解析や開発が、有機デバイス応用への土台となり、本論を足掛かりに液晶材料を用いた有機デバイスへの応用への発展が期待される。

参考文献

- [1] 多田博一. "有機半導体/金属電極界面の問題 I" 応用物理 第 76 卷 第 11 号, pp.1284-1287(2007)
- [2] 山田, 多田. "有機半導体/金属電極界面の問題 II" 応用物理 第 76 卷 第 12 号, pp.1399-1403(2007)
- [3] H. Högl, O. Sus, and W. Neugebauer, German Patent, 1,068, 115 (1959).
- [4] M. van de Auweraer, F. C. Schryver, P. M. Borsenberger, and H. Bässler, Adv. Mater., 6, 199 (1994).
- [5] W. D. Gill, J. Appl. Phys. 43, 5033 (1972).
- [6] 石井, 中村, 小林. "インピーダンス分光法によるトリフェニルアミン誘導体添加ポリマー膜の電荷輸送特性解析" 日本画像学会誌 第 53 卷 第 4 号, pp.259-264(2014)
- [7] 森崎弘 (1997) . 電子デバイス入門. 技術評論社
- [8] N. Karl, Landort-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series Group III 17a-i (1985).
- [9] Y.-Y. Lin et al., IEEE Electron Device Lett. 18, 606 (1997).
- [10] J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, and S. Ogawa. Very high-mobility organic single-crystal transistors with in-crystal conduction channels. Applied Physics Letters, Vol. 90, p. 102120, 2007. DOI:10.1063/1.2711393.
- [11] D. Adam, F. Closs, T. Frey, D. Funhoff, D. Haarer, H. Ringsdorf, P. Schmacher and K. Siemensmeyer, "Transient Photoconductivity in a Discotic Liquid Crystal" Phys. Rev. Lett., Vol.70, pp.457-460 (1993).
- [12] M. Funahashi and J. Hanna, "Fast Hole Transport in a New Calamitic Liquid Crystal of 2-(4'-Heptyloxyphenyl)-6-Dodecylthiobenzothiazole" Phys. Rev. Lett., Vol.78, pp.2184-2187 (1997).
- [13] K. Tokunaga, H. Iino and J. Hanna, "Reinvestigation of Carrier Transport Properties in Liquid Crystalline 2-Phenylbenzothiazole Derivatives" J. Phys. Chem. B Vol.111, pp.12041-12044 (2007).

- [14] M. Funahashi, J. Hanna, “High Carrier Mobility up to 0.1 [cm²/Vs] and a Wide Mesomorphic Temperature Range of Alkynyl-Substituted Terthiophene and Quaterthiophene Derivatives” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 436, pp.225-235 (2005).
- [15] M. Funahashi, T. Ishii, and A. Sonoda, ”Temperature-Independent Hole Mobility of a Smectic Liquid-Crystalline Semiconductor based on Band-Like Conduction” *ChemPhysChem*, Vol.14, pp.2750–2758 (2013).
- [16] K. Tokunaga, H. Iino, and J. Hanna, “Charge Carrier Transport Properties in Liquid Crystalline 2-Phenylbenzothiazole Derivatives” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 510, pp.241-249 (2009).
- [17] K. Tokunaga, Y. Takayashiki, H. Iino and J. Hanna, “Electronic conduction in nematic phase of small molecules ” *Phys. Rev. B*, Vol.79, pp.033201 (2009).
- [18] P. M. Borsenberger and D. S. Weiss, “Organic Photoconductors for Imaging System ” Marcel Dekker, New York, (1993).
- [19] N. Karl and J. Marktanner, “Electron and Hole Mobilities in High Purity Anthracene Single Crystals ”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol.355, pp.149-173 (2001).
- [20] N. Karl “Charge carrier transport in organic semiconductors ” *Synthetic Metals*, Vol.133, pp.649-657 (2003).
- [21] A. F. Stassen, R. W. I. de Boer, N. N. Iosad and A. F. Morpurgo, “Influence of the gate dielectric on the mobility of rubrene single-crystal field-effect transistors ” *Appl. Phys. Lett.*, Vol.85, pp.3899-3901 (2004).
- [22] J. Hanna, A. Ohno and H. Iino. “Charge carrier transport in liquid crystals ” *Thin solid Films*, Vol.554, pp.58-63 (2014).
- [23] M. Funahashi and J. Hanna, “Fast ambipolar carrier transport in smectic phases of phenylnaphthalene liquid crystal ” *Appl. Phys. Lett.*, Vol.71, pp.602-604 (1997).
- [24] M. Funahashi and J. Hanna, “Anomalous high carrier mobility in smectic E phase of a 2-phenylnaphthalene derivative ” *Appl. Phys. Lett.*, Vol.73, pp.3733-3735 (1998).
- [25] M. Funahashi and J. Hanna, “High ambipolar carrier mobility in selforganizing terthiophene derivative ” *Appl. Phys. Lett.*, Vol.76, pp.2574-2576 (2000).
- [26] H. Bäessler, “Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study ”, *Phys. status. Solid. B*, Vol.175, pp.15-56 (1993).
- [27] A. Ohno and J.Hanna, “Simulated carrier transport in smectic mesophase and its comparison with experimental result ”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.82, pp.751-753 (2003).

- [28] I. Bleyl, C. Erdelen, H.-W. Schmidt and D. Haarer, “ One-dimensional hopping transport in a columnar discotic liquid-crystalline glass ” Philosophical Magazine B, Vol.79, pp.463-475 (1999).
- [29] M. Funahashi and J. Hanna, “ MESOMORPHIC BEHAVIORS AND CHARGE CARRIER TRANSPORT IN TERTHIOPHENE DERIVATIVES ” Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 410, pp.1 -12 (2004).
- [30] M. Funahashi, F. Zhang, N. Tamaoki and J. Hanna, “ Ambipolar transport in the smectic E phase of 2-propyl-5”-hexynylterthiophene derivative over a wide temperature range ”, ChemPhysChem, Vol.9, pp.1465-1473 (2008).
- [31] H. Iino, T. Usui and J. Hanna “ Liquid crystals for organic thin-film transistors ” Nature Communications, Vol.6, pp.6828 (2015).
- [32] K. Horiuchi, Y. Yamamura, R. Peřka, M. Sumita, S. Yasuzuka, M. Massalska-Arodz and K. Saito, “ Entropic Contribution of Flexible Terminals to Mesophase Formation Revealed by Thermodynamic Analysis of 4-Alkyl-4 ’ -isothiocyanatobiphenyl (nTCB) ” J. Phys. Chem. B, Vol.114, pp.4870-4875 (2010).
- [33] J. Hanna, T. Usui and H. Iino, (To be submitted).
- [34] A. Dieckmann, H. Bäessler, and P. M. Borsenberger, “ An assessment of the role of dipoles on the density-of-states function of disordered molecular solids ”, J. Chem. Phys., Vol.99, pp.8136-8141 (1993).
- [35] Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2013).
- [36] H. Scher and E. W. Montroll, Phys. Rev. B, 12, 2445 (1975).
- [37] W.E.Spear : J. Non-Cryst. Solid.,1,197-214 (1968).
- [38] D.J.Gibbons and A.C.Papadakis : J. Phys. Chem. Solids, 29,115-121 (1968).
- [39] H. Zhang and J. Hanna, “ Electrode effect on photohole generation in smectic phenyl-naphthalene liquid crystalline photoconductor ” J. Appl. Phys., Vol.88, pp.270-277 (2000).
- [40] A. Ohno, H. Iino, K. Kurotaki, A. Haruyama, J. Hanna, D. Dunlap, “ Analysis of trap distribution for smectic liquid crystals using time of flight spectroscopy ” Proc. of SPIE, Vol.5937, pp.59371X-1-10 (2005).
- [41] B. Movaghar, M. Grünewald, B. Rise, H. Bäessler, D. Würrtz, “ Diffusion and relaxation of energy in disordered organic and inorganic materials ” Phys. Rev. B, Vol. 33, pp. 5545 (1986).
- [42] R. A. Marcus, “ Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment ”, Rev. Mod. Phys., Vol.65, pp.599-610 (1993).

- [43] J Jortner, "Temperature-dependent activation-energy for electron-transfer between-biological molecules. *J. Chem. Phys.*, 64 4860 (1976).
- [44] T. Holstein "Studies of Polaron Motion Part I The Molecular Crystal Model", *Ann. Pyhs.* 8, 325 (1959); "Studies of Polaron Motion Part II The "Small" Polaron" *Ann. Phys* 8 343 (1959).
- [45] N.R. Kestner, J. Logan, and J. Jortner "Thermal electron-transfer reactions in polar-solvents." *J. Phys. Chem.*, 78, 2148 (1974).
- [46] A. Ohno, T. Nakamura, and J. Hanna, "Effect of Dipoles on Charge Carrier Transport in Smectic Liquid Crystal" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol.510, pp.293-299 (2009).

本論文に関する論文および発表

学術論文

1. 新田 武父, 白井 孝之, 飯野 裕明, 大野 玲, 半那 純一. ”高秩序スメクチック液晶相における電荷輸送特性” 電気学会論文誌 A, (印刷中)
2. 新田 武父, 白井 孝之, 飯野 裕明, 大野 玲, 半那 純一. ”スメクチック E 相における電荷輸送の律速過程”, 電気学会論文誌 A (印刷中)

国際会議

1. Takenori Nitta, Akira Onno, Hiroaki Iino, Takayuki Usui, Jun-ichi Hanna. Carrier Transport Properties of Highly Ordered Smectic Phase in Wide Temperature Range, Eighth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE8), Abstracts of Eighth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE8), 92, Jun. 2015.
2. Takenori Nitta, Akira Ohno, Hiroaki Iino, Takayuki Usui, Jun-ichi Hanna. Charge carrier transport in highly ordered smectic mesophases, 2nd International Symposium on Self-Organizing Molecular Semiconductors, Abstract of 2nd International Symposium on Self-Organizing Molecular Semiconductors, 45, Feb. 2014.

国内会議

1. 新田武父, 大野玲, 飯野裕明, 白井孝之, 半那純一. 高次の分子配向秩序をもつスメクティック E(SmE) 相における電荷輸送特性, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 講演予稿集, 応用物理学会, Vol. 2014 秋, pp. 17p-A4-14, Sep. 2014.
2. 新田武父, 大野玲, 飯野 裕明, 白井孝之, 半那 純一. 広い温度領域における高次スメクティック相の電荷輸送特性, 第 113 回 日本画像学会年次大会, 第 113 回 日本画像学会年次大会 要旨集, p. 143-146, Jun. 2014.
3. 大野玲, 高屋敷由紀子, 新田武父, 飯野裕明, 半那純一. 構造秩序性に支配されたエネルギーのディスオーダーと有機半導体の電荷輸送, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集, 応用物理学会, Vol. 2016 春, pp. 22a-W631-12, Mar. 2016
4. 大野 玲, 新田 武父, 高屋敷 由紀子, 飯野 裕明, 半那純一. 有機半導体の構造秩序の乱れが電荷輸送に与える影響—秩序パラメーターに基づく相関のあるディスオーダーモデル—, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集, 応用物理学会, Vol. 2015 春, pp. 14a-D14-7, Mar. 2015.
5. 大野玲, 新田武父, 高屋敷由紀子, 飯野裕明, 半那純一. 液晶秩序の観点から見た有機半導体の電荷輸送, 2015 年日本液晶学会討論会, 2015 年日本液晶学会討論会 講演予稿集, 日本液晶学会, pp. 3B06, Sep. 2015.

6. 大野玲, 新田武父, 高屋敷由紀子, 飯野裕明, 半那純一. 構造秩序性もつ有機半導体の Correlated Disorder Model の構築とその電荷輸送の温度依存性, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 講演予稿集, 応用物理学会, Vol. 2014 秋, pp. 17p-A4-15, Sep. 2014.
7. 大野玲, 新田武父, 高屋敷由紀子, 飯野 裕明, 半那 純一. 液晶性有機半導体における電荷輸送機構の温度特性, 第 113 回 日本画像学会年次大会, 第 113 回 日本画像学会年次大会 要旨集, p. 147-150, Jun. 2014.

謝辞

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

本研究は、東京工業大学 科学技術創成研究院 未来産業技術研究所 准教授 飯野裕明先生のご指導の下、9年間にわたる研究生活を送らせていただきました。社会人博士後期課程の学生として温かく迎えていただき、私自身至らないところばかりでご迷惑をお掛けすることが多かったが、常に丁寧に温かく辛抱強くご指導いただきました。心より感謝申し上げます。また、研究面のほか、社会人としてもアドバイスをいただき併せて感謝いたします。

研究生生活当初から東京工業大学 名誉教授 半那純一先生には、研究生生活における心得から、研究におけるご指導、また社会人としての心得まで、多岐にわたり温かく辛抱強くご教授いただきました。心より感謝申し上げます。

貴重なご教示を賜りました東京工業大学 工学院 電気電子系 教授 梶川浩太郎先生、東京工業大学 工学院 電気電子系 教授 間中孝彰先生、東京工業大学 工学院 電気電子系 准教授 大見 俊一郎先生、東京工業大学 工学院 電気電子系 特任教授 加藤隆志先生に心より感謝申し上げます。先生方からいただいたご指導、ご指摘により本研究、論文の内容を向上させることができました。

本研究の理論面において、東京工業大学 科学技術創成研究院 未来産業技術研究所 特任准教授 大野玲先生には研究におけるご指導、研究発表や論文執筆に関するアドバイスなど数々の有益な助言をいただきました。心より感謝申し上げます。

本研究で用いた材料は研究員の白井孝之様、高屋敷由紀子様、岡村寿様に合成していただき、提供していただいたものです。心より感謝申し上げます。特に高屋敷様には、精製作業などの化学的手法における実験や、装置の取り扱いなどご指導やサポートをしていただき、また生活面でも心配していただきました。ありがとうございました。本研究において、研究員の國井正文様には研究発表に関することなど有益な助言をいただきました。心より感謝申し上げます。

研究関連の事務手続きは徳岡留美様に全てお任せしており、また生活面でも心配していただきまして、心より感謝申し上げます。

本研究を進めるにあたり、ご配慮いただきました東京工業高等専門学校 電子工学科 教授 永吉浩先生をはじめとする電子工学科教員の皆様、並びに東京工業高等専門学校 物質工学科 教授 中川修先生をはじめとする物質工学科教員の皆様、東京工業高等専門学校 教育

研究技術支援センター センター長 庄司良先生をはじめとする教育研究技術支援センターの皆様、また、この研究生活を応援していただいた東京工業高等専門学校教職員の皆様に心より感謝申し上げます。

8年にわたる研究生活を楽しく、また充実した生活を送ることができたのも、研究室の皆さんのおかげです。全員の名前を挙げることはできませんが、一緒に研究生活を送れたこと嬉しく思います。ありがとうございました。

本研究生活において、多くの方々に支えられ送ることができました。重ねて厚く深謝の意を表し、謝辞といたします。