

Time-of-Flight 法によるキャリア移動度の測定

舟橋正浩*

Time-of-Flight (TOF) 法は、バルクのキャリアのドリフト移動度を求めるための有力な手法である。本稿では、TOF 法の原理、特徴、測定装置、測定上の注意事項について解説する。また、TOF 測定にかかわる、流動性と分子配向秩序を併せ持つ液晶相固有の問題について議論する。加えて、TOF 法に関連した測定手法の液晶系への適用の可能性について述べる。

キーワード：液晶性半導体、電荷輸送、キャリア移動度、Time-of-Flight 法

1. はじめに

有機半導体の電子物性を決める重要なパラメーターは、キャリア密度とキャリア移動度である。光照射や化学ドーピングなどの外部刺激によって大きく変動するキャリア密度と異なり、キャリア移動度は物質固有の物性値であり、有機半導体の評価やデバイス設計、分子設計を行ううえで非常に重要なパラメーターである。キャリア移動度を測定するためのさまざまな手法がこれまでに開発されているが、本稿では、バルクのキャリアのドリフト移動度を求める最も一般的な手法である Time-of-Flight 法(飛行時間法, TOF 法)について述べる。

有機半導体や無機アモルファス半導体は、キャリアが局在する傾向が強いため、電気伝導機構がしばしば、バンド伝導とは異なるホッピング伝導になる。ホッピング伝導においては、ホール効果による移動度測定は有効ではないため、ドリフト移動度を直接測定する手法が必要となった¹⁾。TOF 法は、最初、Spear によって、カルコゲナイドガラスの移動度の測定に使用された²⁾。その後、R. G. Kepler³⁾や LeBlanc⁴⁾、N. Karl⁵⁾らによって、TOF 法による有機結晶の移動度測定が検討された。

液晶系での TOF 法によるキャリア移動度の測定は、1980 年代に、吉野⁶⁾や艸林⁷⁾によって検討された。その際には、不純物由来するイオン伝導が観測されたのみであった。1990 年代に、池田⁸⁾らによって、ネマチック相を示す液晶性高分子のホール輸送が TOF 法によって検討された。D. Haarer らによって、トリフェニレン誘導体のコラムナー相において、高いホールの移動度が TOF 法に

よって観測されたのがきっかけとなり、液晶性半導体の研究が本格化するに至った⁹⁾。申請者も、少し遅れて、フェニルベンゾチアゾール誘導体、フェニルナフタレン誘導体のスメクチック相でのホールと電子の移動度を TOF 法により測定することに成功した^{10),11)}。その後、液晶性ヘキサベンゾコロネン¹²⁾、液晶性フタロシアニン^{13),14)}、液晶性オリゴチオフェン¹⁵⁾、重合性液晶性半導体¹⁶⁾、側鎖型液晶性ポリシロキサン¹⁷⁾などが合成され、そのキャリア移動度が TOF 法によって検討されている。2000 年代に入って、液晶性半導体を用いた電界発光素子¹⁸⁾や電界効果型トランジスタ¹⁹⁾などの電子素子が作製されるに至っている。液晶性半導体の電荷輸送については、いくつかの総説が出版されているので参考にされたい^{20~23)}。

2. Time-of-Flight 法の原理

2.1 キャリア移動度と過渡光電流

キャリア移動度 μ は、 j を電流密度、 E を電界強度、 n をキャリア密度、 e を電荷素量として、式(1)のような関係がある。

$$j = \sigma E = ne\mu E \quad (1)$$

移動度はキャリアの平均走行速度を電界強度で除したものであり、電界存在下でキャリアが加速される際の比例係数と考えることができる。

サンプルに電圧を印加すると、電流が流れる。電流と電圧を測定すれば、抵抗が得られ、試料の形状因子を考慮すれば、導電率が得られるが、この物性値は、キャリア移動度とキャリア密度の積に比例している。キャリア移動度を求めるためには、単に電流を測定するだけではだめである。

TOF 法¹⁾においては、移動度が、電界存在下キャリアが加速される際の比例係数であることに着目し、キャリアの平均速度 v を測定する。試料の厚さ d が既知であれば、キャリアが試料を通過するのに要する時間 t_t (過渡時間、

* Masahiro FUNAHASHI
香川大学工学部材料創造工学科・教授
2012.11.26 受理

あるいは、transit timeと呼ばれる)を測定すれば、試料厚さをその時間で割ることにより、キャリアの平均走行速度 v が得られることになる。式(2)に示すように、こうして得られたキャリアの平均速度 v を電界強度 E で割れば、キャリア移動度 μ を算出できることになる。

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{d}{Et_T} = \frac{d^2}{Vt_T} \quad (2)$$

では、どのようにして、キャリアの走行時間を測定するのであろうか。Fig.1(a)は測定試料と電気回路の模式図である。有機半導体を2枚の電極ではさんだサンドイッチ型の試料を作製し、直流電圧を印加する。光電流は、試料に直列に接続した抵抗に流れる変位電流の時間変化を、抵抗両端の電圧降下として測定する。キャリアがスタート地点に同時に発生して一斉に走り出すのであれば、話は比較的簡単になる。そのような条件を満たすため、通常パルス光を照射して試料の一方の端にシート状のキャリアを発生させる。古くは、キセノンフラッシュランプが励起光として用いられた^{3),4)}。最近では、パルスレーザーを用いることが多い。励起光のパルス幅は、 t_T に比べて十分に短い必要がある。キャリアの走行状態は、試料に直列に接続された外部抵抗 R に流れる変位電流 i_d の経時変化(過渡光電流)を測定することによりモニターすることができる。Fig.1(b)は試料中の光キャリアの分布の、Fig.1(c)は抵抗 R に流れる変位電流 i_d の経時変化の模式図である。キャリアが一定速度で走行している間は、外部抵抗に一定電流が流れる。キャリアが対向電極に到達し、運動が停止すれば、変位電流も0に減衰する。この一定電流が流れる時間が、過渡時間 t_T に対応する。照射側電極を正にバイアスすれば、正電荷の、負にバイアスすれば、負電荷の移動度を独立して測定することができる。試料に印加する電圧の極性を変えることにより、キャリアの符号を容易に定めることができる。

2.2 一般的な Time-of-Flight 法セットアップ

Fig.2 に示すように、通常の TOF 測定システムは、試料の温度を一定に保つためのホットステージ、あるいはクライオスタット、試料を光励起するためのパルスレーザー、試料に電圧を印加するための直流電源、電流信号を記録するためのオシロスコープからなる。近年は、TOF 測定システムが市販されているが、非常に高価である。必要な部品を組み合わせることで測定系を構築したほうが経済的であり、試料に応じて、測定系を柔軟に修正することもできる。

励起光源は、試料の光吸収波長に合致したものを選ぶ必要がある。通常、有機半導体や液晶は近紫外域に吸収帯を持つので、キセノンフラッシュランプ、窒素レーザーがよ

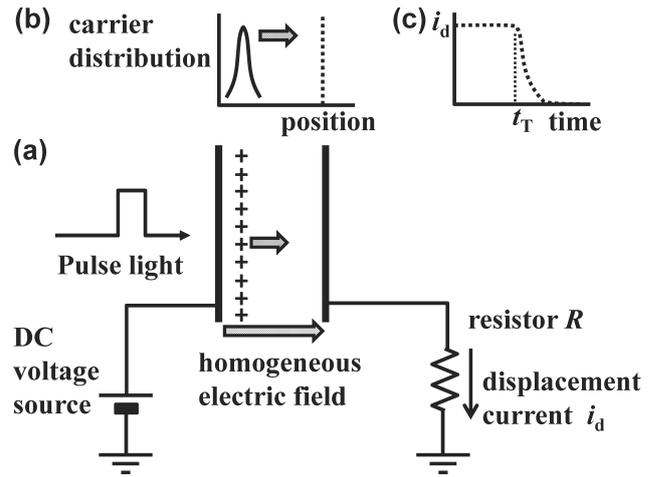


Fig.1 Principle of TOF measurement. Schematic image of (a) sample and electrical circuit for the measurement, (b) distribution of photogenerated carriers in the sample, and (c) observed transient photocurrent.

く用いられる。最近では非線形光学素子を組み込んだ小型の Nd:YAG パルスレーザーが比較的安価に入手できる。筆者は、Nd:YAG レーザーの三倍波(波長 356 nm)を励起光として使用している。可視域の吸収帯を持つ試料に対しては、窒素レーザーをポンピング光とする色素レーザーが便利である。

ホットステージは自作のものを用いている。PID コントローラによって $\pm 0.1^\circ\text{C}$ の精度で温度を制御できる。BNC コネクターを組み込んでいるので、高精度の電気測定も可能である。市販のホットステージも使用可能であるが、ノイズ対策が必要である。低温域での測定には、クライオスタットを使用する。直流電源は、安定した電圧を供給できるものであれば何でも構わない。筆者はエレクトロメーターを使用し、電圧と暗電流値をモニターしている。オシロスコープは、周波数帯と電圧分解能に注意して適切なものを選ぶ必要がある。高移動度の試料を測定する場合には、GHz 帯の周波数のものを選ぶ必要がある。残念ながら、周波数帯を上げると電圧分解能は低下する。

外部抵抗は、試料の移動度に合わせて適切なものを選んで使用している。電流信号が弱い場合には、高い抵抗を使用する必要があるが、その場合には、回路の応答速度が遅くなるので過渡光電流波形が歪む。測定する時間領域と電流信号の強度を考慮して最適なものを選ぶ必要がある。必要に応じて、高速電流アンプを用いて、電流信号を増幅する。アンプの応答速度や入力電流の上限に注意して、装置を選ぶ必要がある。

液晶材料を試料とする場合には、2枚の電極を接着剤で張り合わせて作製した液晶セルに、等方相に加熱した液晶

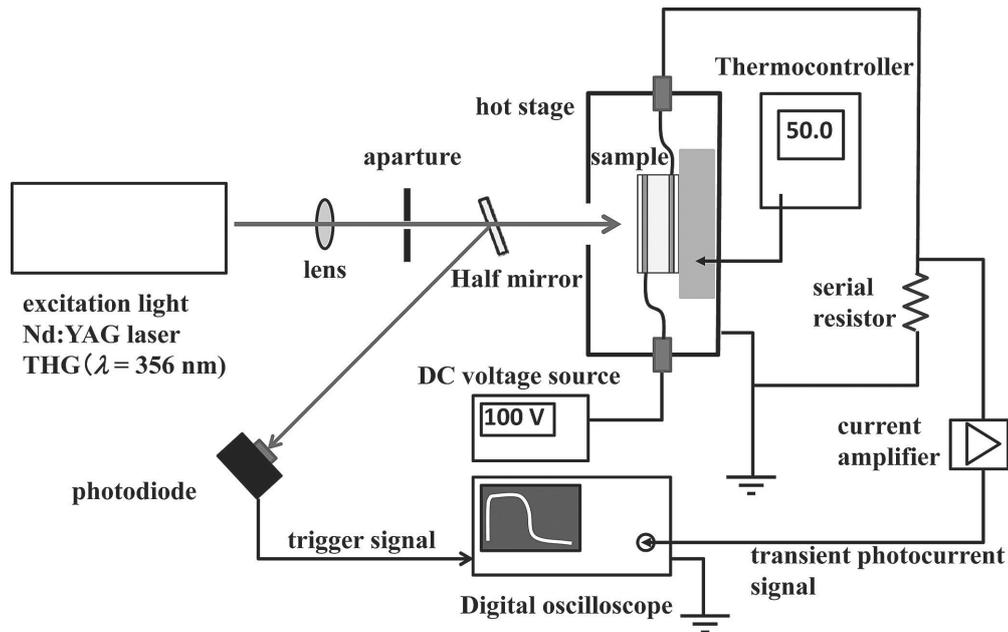


Fig.2 Standard setup of a TOF measurement system.

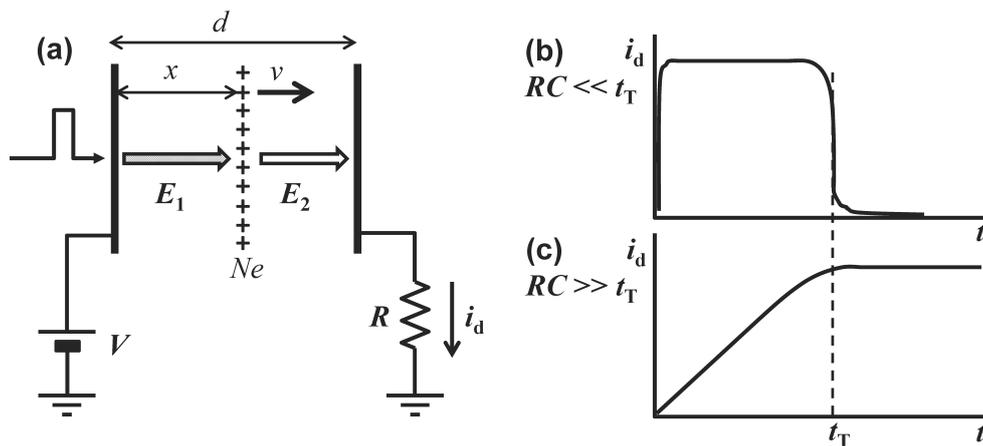


Fig.3 (a) Schematic of distribution of an electric field in a TOF sample. Transient photocurrent signals obtained under a condition of (b) the current mode and (c) the charge mode.

試料を、毛細管現象を利用して注入して作製している。ITO電極からなる液晶セルは、EHC社より市販されている。金属電極を使用する場合には、コーニング7059ガラスに金属薄膜を真空蒸着して、電極基板を作製する。液晶セルの厚さは、透過スペクトルのフリンジから求めることができる。静電容量から求めることも可能である。

高分子試料の場合は異なった方法で試料を作製する。ガラス基板にアルミ電極を真空蒸着し、高分子試料をその上にスピコートし、薄膜を作製する。十分に乾燥させたのち、高分子薄膜状に金属電極を真空蒸着する。

2.3 電流モードと電荷モード

Fig.3(a)に従って、外部回路に誘起される電流について

説明する。外部回路に発生する電流は、変位電流である。光キャリアが生成していない状態では、厚さ d の試料に電圧 V を印加すると、試料には均一な電界 $E = V/d$ が形成される。励起光パルス照射により N 個の電荷が発生し、照射側電極から x 離れた位置を速度 v で試料中を走行する場合、光生成キャリアより照射電極側の電界は減少し、対向電極側は増大する。前者を E_1 、後者を E_2 とすると、

$$E_1 = E - \frac{Ne}{\epsilon S} \left(1 - \frac{x}{d}\right) \quad (3)$$

$$E_2 = E + \frac{Ne}{\epsilon S} \frac{x}{d} \quad (4)$$

式(3)、式(4)に示すように表される。ここで、 ϵ は試料

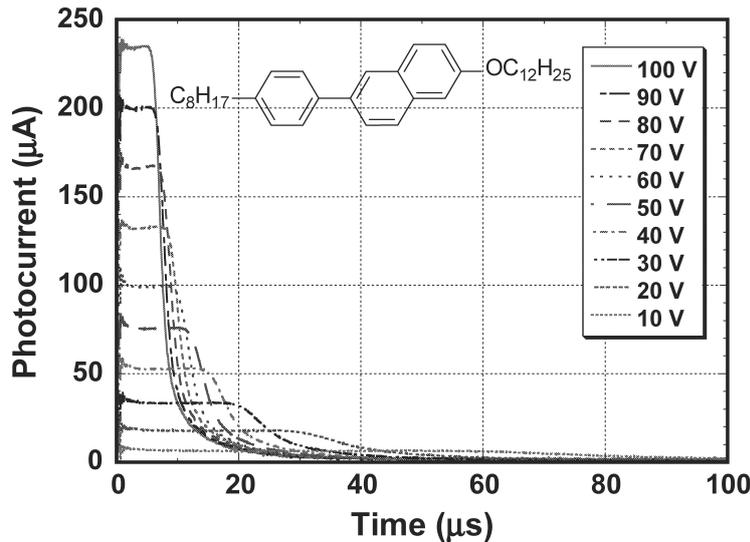


Fig.4 Typical current-mode transient photocurrent curves for holes in the smectic B phase of phenyl-naphthalene derivative (inset) at 90°C using an Al/Al liquid crystal cell with thickness of 12 μm.

の誘電率, S は断面積である¹⁾.

試料(静電容量 C)と直列抵抗 R からなる回路の誘電緩和時間(RC)が t_f よりも十分に短ければ($t_f \gg RC$), 電圧印加と同時に, 電極上に, $Q = CV$ の電荷が蓄積され, 測定中その値は一定に保たれることになる. 光キャリアの走行による試料内部の電荷分布の変化に伴い, 対向電極上に誘起される電荷量が増加しようとするが, これをキャンセルして一定に保つように, 抵抗 R に電流が流れるのである. その際に観測される過渡光電流信号(抵抗 R の電位降下)は, Fig.3(b)に示すような, 矩形の電流信号となる(電流モード)¹⁾.

それに対して, 誘電緩和時間が t_f よりも十分に長ければ($t_f \ll RC$), E_2 の変化に対応して, 対向電極上に電荷 ΔQ が誘起されることになる. ΔQ は, 電荷量と電荷の位置によって, 式(5)のように表される.

$$\Delta Q = \frac{Nex}{d} \quad (5)$$

抵抗 R に生じる電位降下 ΔV は, キャリアの走行速度 v を用いて式(6)に示すように表される.

$$\Delta V = \frac{\Delta Q}{C} = \frac{Ne}{Cd} vt \quad (6)$$

したがって, 観測される過渡光電流信号は, Fig.3(c)に示すように, 時間に比例して増大し, t_f で一定となる. これは, 対向電極に到達した電荷量に相当しており, Fig.3(b)に示した電流波形を積分したものに相当している(電荷モード)²⁾.

Fig.4 に典型的な電流モードで測定した過渡光電流波形を示す. 液晶性フェニルナフタレン誘導体のスメックチック

B相(90°C)でのホールに対する過渡光電流波形である²⁴⁾.

外部抵抗は 100 Ω, 試料の静電容量は 0.2 nF なので, 誘電緩和時間は 0.02 μs であり過渡時間に比べて十分に短い. よって, 過渡光電流波形は電流モードとなる.

2.4 測定についての注意事項

(1) 試料厚さ

理想的な過渡光電流波形を得るには, キャリアが照射電極付近でシート状に生成する必要がある. 光キャリアが発生する領域は, 励起光が試料に吸収される領域になるので, 試料の励起光に対する吸光係数が十分に大きければ, 励起光は電極/試料界面で吸収されることになり, 光キャリアの生成領域はシート状とみなせる. 一般に, 式(7)に示すように, 光路長 l , 透過率 T , 吸光係数 α を用いて定義される浸透深さ δ が, キャリアの生成領域の指標となる.

$$\alpha l = -\ln T, \quad \delta = \frac{1}{\alpha} \quad (7)$$

通常の TOF 法の測定においては, 励起波長での浸透深さ δ が試料厚さ d に比べて十分に小さい, すなわち, $\delta \ll d$ が必要条件である. 筆者の研究グループでは, δ は d の 10% 以下になるようにしている.

(2) キャリア生成量と空間電荷制限電流

TOF 法で使用される試料は原則として, 高抵抗の試料である. そのため, サンドイッチ型の試料は, 事実上コンデンサーとみなすことができる. 試料に電圧 V を印加すると, 正・負両電極に, 試料の静電容量を C として, $Q = CV$ の電荷が蓄積される. 逆にいえば, 電極に蓄積され

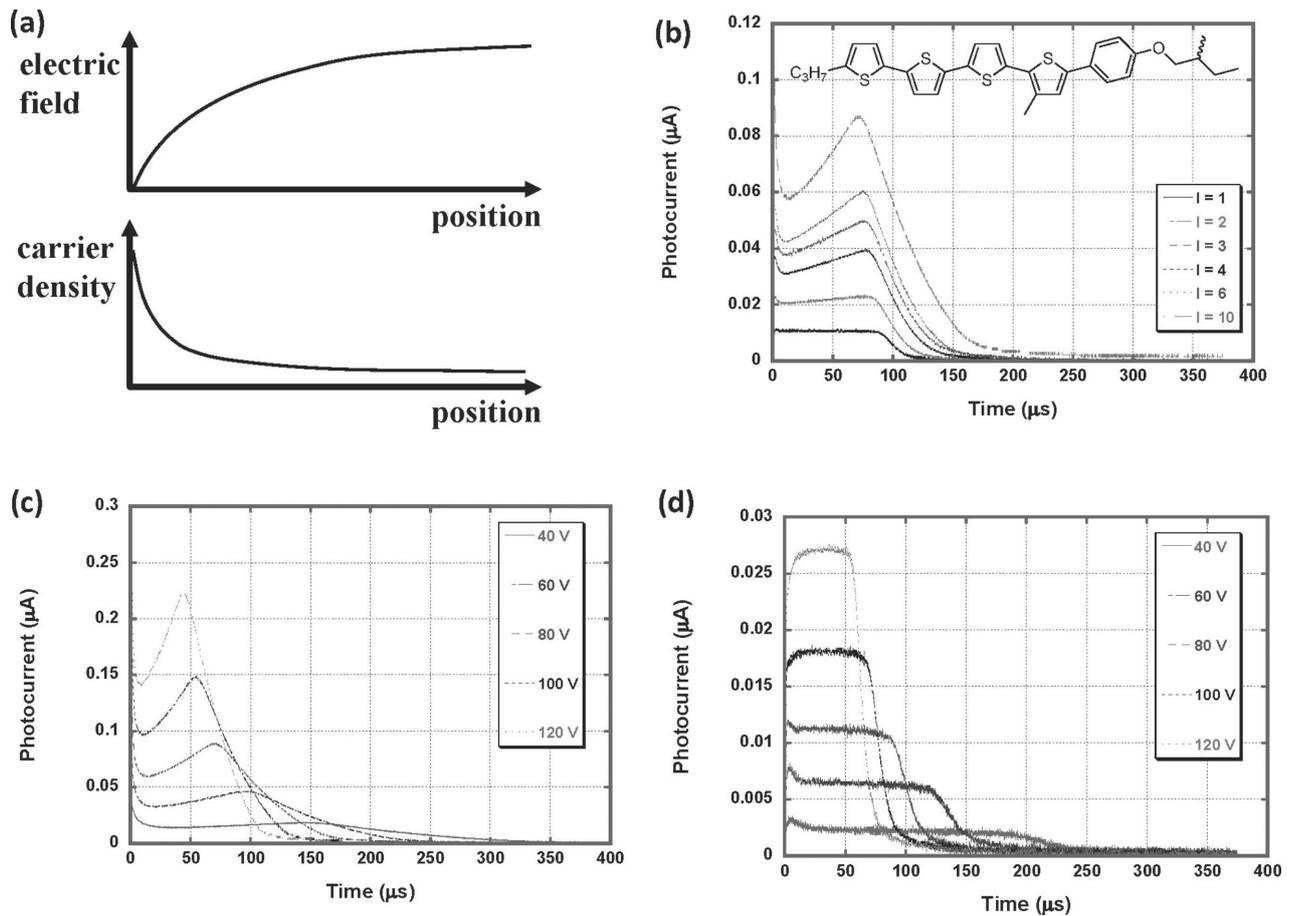


Fig.5 (a) Distribution of the electric field and carrier density under the space charge limited current condition. (b) Transient photocurrent curves for holes in the nematic phase of phenylquaterthiophene derivative (inset) at 120°C and 80 V. 'I' in the legend indicates relative intensity of the excitation pulse. (c) Transient photocurrent curves for holes in the same sample under the space charge limited current condition. (d) Transient photocurrent curves under weak illumination intensity. A liquid crystal cell consisting of two ITO-coated glass plates with thickness of 9 μm is used for the measurement. Serial resistor is 1 kΩ.

た電荷によって試料に均一な電界が発生するということができる。キャリアが一定速度で走行するという条件を満たすには、励起光照射によって発生したキャリアの電荷量 q が、電極上にコンデンサーとして蓄積されている電荷量 Q よりも十分に小さいこと ($q \ll Q$) が必要である。 q は過渡光電流波形を積分することによって得られる。

励起光強度を上げていくと、通常、 q は増大する。それに伴って、 **Fig.5(a)** に示すように、試料内部の電荷・電界分布が変化するため、過渡光電流波形も矩形に近い形状からピークを持つ波形に変形する。光生成キャリアの電荷量がコンデンサーとしての蓄積電荷量を十分に上回ると ($Q \ll q$)、照射側電極付近に光生成キャリアが滞留する状況となり、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になる。この際に、過渡光電流信号に現れるピークの位置 t_p は本来の t_t と比較して、式(8)のような関係がある²⁵⁾。

$$t_p = 0.787 t_t \quad (8)$$

Fig.5(b), **(c)** に空間電荷制限電流の領域にある過渡光電流波形を示す。測定は、液晶性フェニルクオターチオフェン誘導体 (**Fig.5(b)** inset) のネマチック相で行われている。 **Fig.5(b)** に示すように、光強度を増大させるに従い、過渡光電流波形がピークを持つ形状に変形していくのがわかる。励起光強度が弱い場合の波形の屈曲点に比べて、励起高強度が強い場合の波形のピークが短時間側にずれていることに注意してほしい。また、 **Fig.5(c)** に示すように、空間電荷制限電流の領域では、電圧を印加するに従い、電流のピーク値が非線形に増大することがわかる。比較のため、 **Fig.5(d)** に、通常の弱励起光照射下 (したがって、 $q \ll Q$) の過渡光電流波形を示す。

(3) 電 極

TOF 測定では、キャリア密度の低い試料に、光などを用いてシート状のキャリアを発生させて測定を行う。そのため、用いる試料は原則として、高抵抗の絶縁体に近い物質である。高抵抗の物質であっても、電極からのキャリア

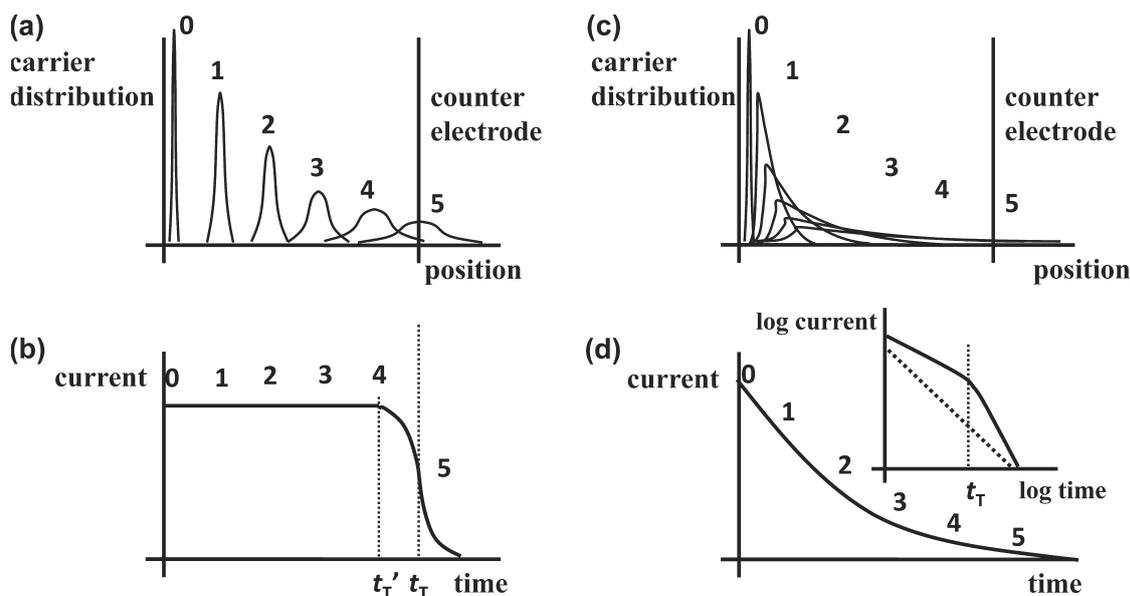


Fig.6 Schematics of current signals obtained by the TOF measurement. (a) Distribution of the photo-generated carriers in the sample and (b) a current signal for non-dispersive transport. (c) Distribution of the photo-generated carriers in the sample and (d) a current signal for dispersive transport.

注入が進行すれば、励起しない状態で電流が流れる。そのため、信号のコントラストがとれなくなり、過渡光電流の測定に支障をきたす。また、二次光電流と称される半導体/電極界面で起こる光誘起キャリア注入も、過渡光電流波形を歪ませ解析を困難にする。したがって、電極からのキャリア注入が起こらないブロッキング電極を使用する必要がある。

有機アモルファス半導体の TOF 測定では、半透明の Al 電極を使用することが多い。Al 電極は表面に絶縁性の酸化被膜を有し、キャリア注入が起こりにくい。有機半導体の HOMO・LUMO レベルが電極のフェルミ準位から十分に離れているなら、ITO や半透明の Au 電極も使用できる。液晶試料の場合には、ITO 電極からなる液晶セルを用いることが多い。剝離しやすい金属電極に比べて、ITO 電極は機械的な強度に優れるので、ラビングなどの配向処理も容易であり、液晶試料の測定に適している。ただし、ITO は多結晶性の薄膜であり、表面に多くの構造欠陥が存在するため、しばしば電極表面での電荷のトラップ・脱トラップ過程が過渡光電流波形に影響を与えることがある。構造欠陥を介した局所的な電荷注入により暗電流が増大したり、電気化学的な反応が進行したりすることがあるので要注意である。

(4) 非分散型伝導と分散型伝導

純度が高く、不純物や構造欠陥を含まない半導体試料においては、キャリアはほとんど不純物や構造欠陥に捕まることなく走行できる。そのため、Fig.6(a)に示すように照射側電極付近で生成したシート状のキャリアは徐々に拡

散しながら、一定速度で走行する。その結果、Fig.6(b)に示すように、外部抵抗に一定電流が流れ、キャリアが対向電極に到達すると、電流値が急激に減衰する。

半導体試料中には通常、キャリアを捕捉するような不純物や構造欠陥が含まれている。これらが形成するトラップ準位が有機半導体の HOMO レベルや LUMO レベルに比べて浅く、深さが均一な場合には、キャリアがトラップ準位にいったん捕捉されても、速やかに、トラップ準位から脱離して試料中を走行するため、高純度試料と同様に、キャリアは拡散しながら対向電極へ向かって一定速度で走行し、外部抵抗には一定の電流が流れる。キャリアが対向電極に到達すると、電流は急速に減衰し、Fig.6(b)に示すような電流波形が得られる。

上記の場合は、すべてのキャリアが、ガウス型の拡散をしながら一定速度で試料中を走行しているのが特徴である。そのため、過渡光電流波形は一定電流が流れた後、急速に減衰する矩形型になる。これを非分散型電流波形という。過渡時間は、Fig.6(b)に示すように、過渡光電流波形の減衰カーブの midpoint t_{τ} 、もしくは、減衰が始まる点 t'_τ をとる。前者は、全キャリアの平均走行時間に、後者は最も速いキャリアの走行時間に対応している。

それに対して、試料が比較的深いトラップ準位を含み、さまざまな深さのトラップ準位が存在する場合、一部のキャリアはトラップ準位に捕捉されずに走行する一方で、大多数のキャリアはさまざまな深さのトラップ準位に捕まって、測定中、ほとんどの時間を捕捉された状態であるため、キャリアの分布が対称的なガウス型にならないこと

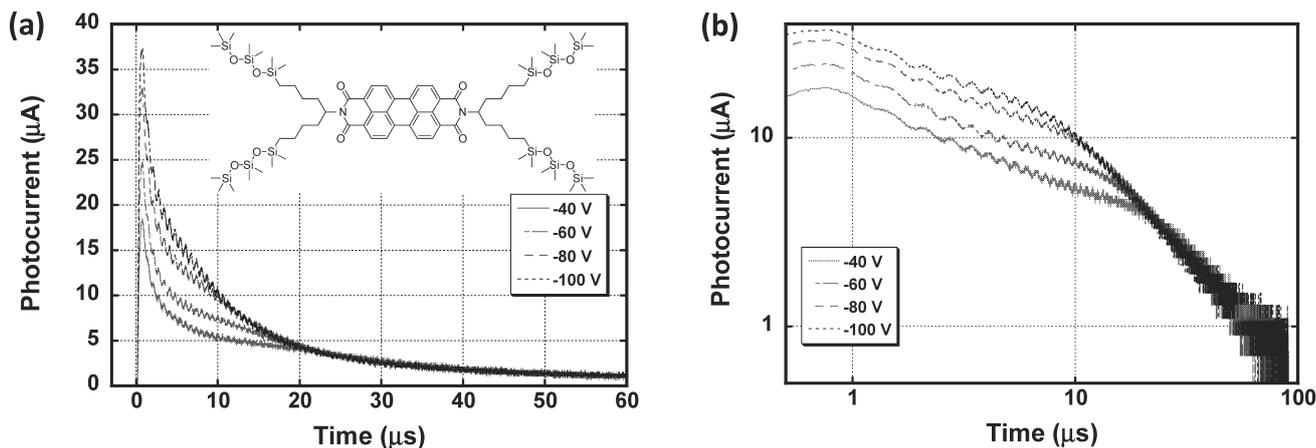


Fig.7 Dispersive transient photocurrent curves for electrons in a disordered columnar phase of liquid crystalline perylene tetracarboxylic bisimide derivative (inset) at room temperature using an ITO LC cell with thickness of $9\mu\text{m}$. (a) linear plot (b) double logarithmic plot.

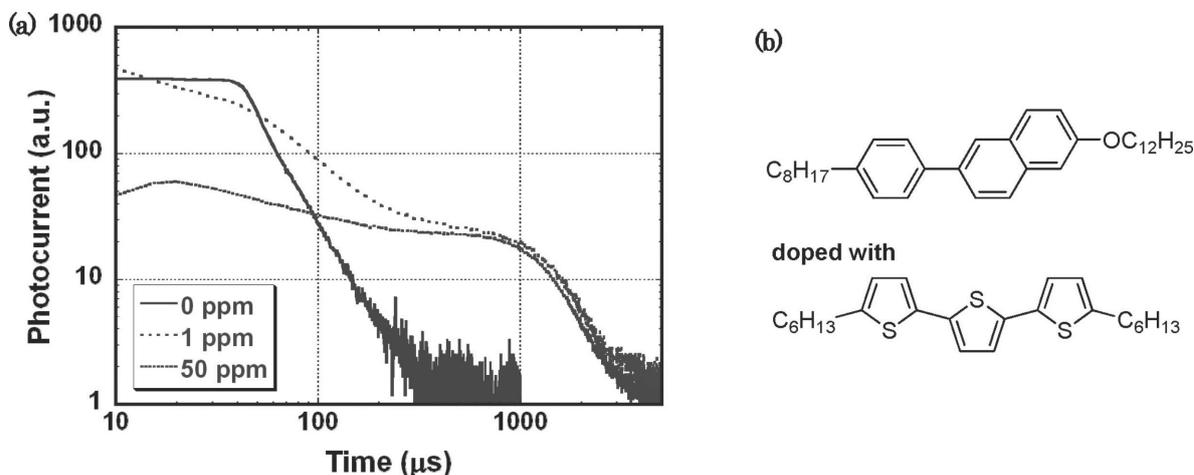


Fig.8 Competition between electronic and ionic transport processes in the smectic A phase of liquid crystalline phenylnaphthalene derivative. (a) Transient photocurrent curves for holes in the smectic A phase of the compound at 110°C with the various concentrations of the impurity (b) Molecular structures of host and dopant liquid crystals.

がある。そのような場合には、Fig.6(c)に示すように、一部のキャリアが対向電極付近に到達していても大多数のキャリアが原点からほとんど動いていない、先端部が伸びたキャリア分布が形成される。そのため、過渡光電流信号は、Fig.6(d)に示すように、時間が経つにつれて単調に減衰するだけとなり、過渡時間を明確に定義することができなくなる。このような過渡光電流波形を分散型電流波形という。トラップ準位の分布が深さのべき乗関数になっている場合について、H. Scher と E. W. Montroll によって詳細な検討が行われている (Scher-Montroll 理論)²⁶⁾。

分散型電流波形であっても、過渡光電流波形を両対数プロットすると、屈曲点が現れることがある (Fig.6(d) inset)。この屈曲点を便宜上、過渡時間とすることが多い。過渡光電流波形の両対数プロットでは、式(4)、(5)で表されるように、過渡光電流は時間のべき乗に比例して

おり、過渡時間の前後で傾きが変化する。

$$I \propto t^{-(1-\alpha)} \quad t < t_T \quad (9)$$

$$I \propto t^{-(1+\alpha)} \quad t > t_T \quad (10)$$

α は分散パラメーターと呼ばれる。 $1 \geq \alpha \geq 0$ であり、 α が小さくなるほど分散性が大きくなる。 $\alpha=1$ のときは、非分散型伝導に対応する。 $\alpha=0$ では、完全な分散型伝導で、両対数プロットでも、過渡時間を示す屈曲点は現れない²⁶⁾。

Fig.4 や Fig.5(d) に示した過渡光電流は典型的な非分散型の波形である。また、Fig.7 に分散型過渡光電流波形の実例を示す。液晶性ペリレンテトラカルボン酸ビスイミド誘導体 (Fig.7(a) inset) のカラムナー相 (30°C) での電子に対する過渡光電流波形である。Fig.8(a) に示すように、線形プロットでは、電流信号は時間に対して単調に減少しており、明確な屈曲点を見出すことができない。しか

し、Fig.7(b)に示すように、両対数プロットすると、過渡時間に対応する屈曲点を明確に確認することができる。

(5) 過渡光電流波形より得られる情報

TOF法においては、キャリアを試料の端から端まで走行させるため、キャリアは通常、不純物や構造欠陥によって形成される局在準位と相互作用しながら試料中を移動することになる。ゆえに、TOF法で得られるキャリア移動度はドリフト移動度である。これは、局在準位によるキャリアの捕捉過程を含まないバンド移動度が得られるホール効果測定²⁷⁾やマイクロ波吸収による移動度測定²⁸⁾とは異なる。また、TOF法で得られる移動度は材料のバルクの移動度であり、半導体/電極界面の局在準位の影響をそれほど受けない。これは、半導体/絶縁体界面の数nmの二次元的な領域での移動度が得られる電界効果型トランジスタによる測定とは異なる。電界効果型トランジスタによる移動度測定では、得られる特性は界面の局在準位の影響を強く受ける²⁹⁾。

TOF法によって求めた過渡光電流波形は、移動度以外にもさまざまな情報を含んでいる。Fig.3(b)に示す電流モードの過渡光電流波形を積分すると、生成電荷量を求めることができる³⁰⁾。Fig.3(c)に示す電荷モードの過渡光電流波形の場合には、式(6)に従い、過渡時間後の飽和した電流値に外部抵抗と静電容量を掛けることにより、生成電荷量に変換することができる。過渡光電流の減衰部分は、試料中でのキャリアの分布を反映しているので、過渡光電流を解析することにより、キャリアの拡散定数を求める方法が平尾と西沢によって提案されている³¹⁾。また、過渡光電流はキャリアの局在準位によるトラップ・脱トラップ過程に関する情報を含んでいる。過渡光電流をラプラス変換することにより、局在準位の分布を求める手法が内藤らによって提案されている³²⁾。液晶系においても、大野と半那によって過渡光電流波形から液晶性半導体の状態密度が求められている³³⁾。

3. 電荷輸送に関する液晶相に特有の現象

3.1 イオン伝導と電子伝導

液晶系の電気伝導の特徴は、イオン伝導と電子伝導がともに進行しうることである。カラムナー相やスメクチック相では、粘性が高いため、イオンは動きにくい。その一方、分子間の π 電子共役系の重なりは大きくなるので電子伝導は進行しやすい。これらの液晶相に対して、ネマチック相やコレステリック相では、粘性が低くなるため、イオン伝導がより有利になる一方で、分子間の π 共役系の重なりが小さくなることから、電子伝導には不利になるものと考えられる。

筆者は、液晶性フェニルナフタレン誘導体に、ホールを

捕捉する不純物を添加し、その際のキャリア移動度の変化を検討した。スメクチックB相では、TOF法によって測定したホール移動度は、不純物濃度が増大するに従い低下し、通常の有機半導体で見られる典型的なマルチプルトラッピング機構の挙動を示した。それに対して、粘性が低いスメクチックA相では、キャリア移動度は純粋な試料に比べて1桁低下し、その値は不純物濃度に依存しなかった。これは、粘性によって移動度が決定されるイオン伝導の挙動である。Fig.8に示すように、不純物濃度が低い場合には、電子伝導とイオン伝導が共存する³⁴⁾。不純物を添加しない場合には、40 μ s付近に、ホール輸送に対応する単一のキंक点が見られる。不純物純度が50ppmでは、1ms付近にイオン伝導による単一のキंक点が観測される。その中間の濃度領域では、速い時間領域と遅い時間領域に、ホール輸送とイオン伝導によるキंक点が現れる。キャリア移動度の不純物濃度依存性について、半那らによってさらに詳細な検討が行われている³⁵⁾。

Fig.9にネマチック相やコレステリック相で電子伝導が確認された液晶化合物を示す。ネマチック相やコレステリック相においては、最近まで、イオン伝導のみが進行するといわれてきたが、筆者やO'Neillらによって、大きな π 電子共役系を持つ液晶性オリゴチオフェン誘導体**1**、**2**のネマチック相やコレステリック相では、 π 電子共役系の重なりが大きくなるため、電子伝導が進行することが明らかにされている^{36),39)}。また、飯野と半那によって、 π 共役系が小さい液晶分子**3**であっても、純度が高ければ、電子伝導が進行することが示された⁴⁰⁾。

3.2 キャリア移動度の異方性

液晶材料の特徴の一つは、さまざまな物性に現れる異方性である。電気伝導に関しても、方向によってキャリア移動度や導電率が異なる、異方的な電気伝導性を示すものと考えられる。しかし、TOF法でキャリア移動度の異方性を測定した例は非常に限られている。Fig.10に、キャリア移動度の異方性が検討された液晶の分子構造を示す。

スメクチック相においては、層の中央部に π 電子共役系が凝集し、層間は通常絶縁性のアルキル鎖で隔てられているので、層内のキャリア移動度が層間のキャリア移動度よりも大きいものと考えられる。吉野らは、磁場配向させた液晶試料を用いて、液晶性アゾメチン化合物**4**のネマチック相、スメクチック相でのキャリア移動度の異方性を詳細に検討している。ネマチック相では、ダイレクター方向の移動度が垂直方向の移動度に比べて若干高いが、スメクチック相では逆転し、層内の輸送が層間の輸送よりも速いことを見出している。ただし、この測定においては、キャリアはイオン性の不純物である可能性が高い⁴¹⁾。筆者

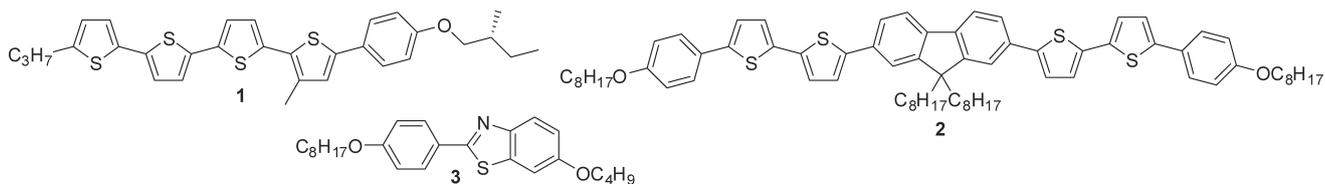


Fig.9 Liquid crystalline semiconductors exhibiting electronic conduction in nematic and cholesteric phases.

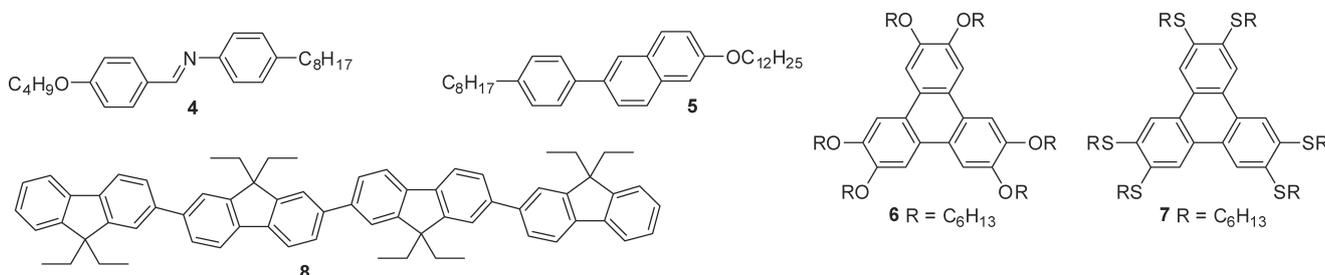


Fig.10 Molecular structures of the liquid crystals which are used for the measurements of anisotropic mobility.

らは液晶性フェニルナフタレン5のホモジェニアス配向セルとホメオトロピック配向セルを作製し、その光伝導性を検討した。二つの配向状態で、光伝導性には大きな異方性が見られた。スメクチックB相において、ホモジェニアス配向セルの光伝導性はホメオトロピック配向の試料に比べて50倍大きかった。これは、スメクチック相において、層内の伝導性が相に垂直方向の伝導性よりもはるかに大きいことを示している。TOF測定においては、ホモジェニアス配向したセルについては非分散型の過渡光電流波形が得られたが、ホメオトロピック配向の試料については、過渡光電流が非常に微弱で、キャリア移動度を求めるに至らなかった。この結果は、スメクチック層に垂直方向のキャリア移動度が低いと考えられるが、層に垂直方向に電場がかかっている場合はキャリア生成効率も低下している可能性がある⁴²⁾。

カラムナー相では、電子性キャリアについては、カラム軸方向の移動度が垂直方向の移動度に比べて高いはずである。N. Bodenらはドーピングした液晶性ヘキサアルコキシトリフェニレン誘導体6の交流伝導度の測定から、キャリア移動度の異方性を 10^3 程度と見積もっている⁴³⁾。尾崎らは、プレーナー型の電極パターンを作製し、TOF法により、ヘキサアルコキシトリフェニレン誘導体6のカラムナー相でのカラム軸に対して垂直方向のキャリア移動度の測定を検討している。ヘキサアルコキシトリフェニレン誘導体はカラムナー相においてホメオトロピック配向するため、プレーナー型電極を用いることにより、カラム軸に垂直方向の移動度を測定することができる。電極間の領域全体を照射しているため、電流値の減衰曲線が得られ、その曲線の解析から、異方性を10程度と見積もっている⁴⁴⁾。

A. Rybakらは、同様に、プレーナー型の電極を用い、片方の電極近傍に励起光を照射することにより、ヘキサアルキルチオトリフェニレン誘導体7のカラムナー相でのカラム軸に垂直方向の移動度の測定を検討した。しかし、得られた過渡光電流は分散型であり、キャリア移動度を求めるには至らなかった⁴⁵⁾。

ネマチック相を示すオリゴフルオレン誘導体8のキャリア移動度がC.-C. Wuらによって測定されている。電極表面に配向膜を塗布することにより、ホメオトロピック配向した試料とホモジェニアス配向した試料を作製し、移動度をTOF法により測定したところ、両極性の電荷輸送が観測され、ダイレクター方向のホールと電子の移動度は最大で $9 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ に達した。ダイレクターに垂直方向の移動度は $2 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ であった⁴⁶⁾。

4. 特殊な Time-of-Flight 法

4.1 Xerographic Time-of-Flight

芳香族化合物の分子性結晶のキャリア移動度測定がTOF法によって行われる一方で、分子分散ポリマーの電子写真感光体への応用を志向した研究も多々行われるようになった。実際のデバイス特性を明らかにするうえでも、電子写真感光体が使用される条件と同じ条件下で移動度が測定できるほうが望ましいという事情があった。Xerographic TOF法はそのような要請に基づき開発された手法である⁴⁷⁾。

通常のTOF法では、有機半導体薄膜が2枚の電極に挟まれたサンドイッチ型の試料を使用する。その試料の2枚の電極に電圧を印加し、測定を行う。それに対して、Xerographic TOF法で使用される試料は、導電性基板上に半

導体薄膜を塗布しただけのものである。この半導体薄膜表面をコロナ放電によって帯電させ、半導体表面に生じた電荷が形成する電界を利用して、光キャリアを走行させる。

本法では、金属電極を蒸着する必要がないので、試料作製が容易である。また、定常的に電圧を印加するわけではないので、絶縁破壊による試料や測定装置の破損の心配がなく、高電界下での測定が可能である。ただし、本法が適用できるのは、固体試料のみであり、暗導電率が十分に低い試料に限定される。液晶性の試料はしばしばイオン性の不純物を含み、イオン伝導による暗電流が無視できないことが多々ある。このような試料においては、試料にかかる電界を保持できないため、十分に強い電流信号を得ることができない。

液晶性フタロシアニンのように、高融点、高粘性のため、液晶セルに封入するのが難しい物質や、熱的に不安定で、金属電極を真空蒸着するのが難しい物質には有効かもしれない。

4.2 Lateral Time-of-Flight

高移動度の分子性結晶のキャリア移動度を測定する場合、回路の時定数による電流信号の応答の遅れを考慮すると、過渡時間が数 μs よりも長いことが望ましい。そのためには、厚い試料(場合によっては数 mm 程度)を作製する必要があるが、真空蒸着法やスピコート法により、そのように厚い試料を作製するのは事実上不可能である。そのような場合には、薄膜の法線方向にキャリアを走行させるのではなく、薄膜に平行にキャリアを走行させて過渡電流を測定したほうが好都合である。また、近年の電界効果型トランジスタでの電荷輸送機構を理解するために、有機半導体薄膜の面内での電荷輸送に対する関心が高まっている。このような測定法は、lateral TOF 法と呼ばれている。

北村らは銅フタロシアニンの多結晶薄膜にプレーナー型の電極パターンを蒸着し、レンズで励起光を集光して片方の電極付近を励起し、過渡光電流を測定している⁴⁸⁾。中らは、Fig.11 に示すように、トリフェニルアミン誘導体 (TPD) 薄膜のキャリア移動度の測定において、マスクを使用している⁴⁹⁾。これらの測定では、過渡時間に対応する屈曲点が過渡光電流波形に明確に現れ、キャリア移動度を見積もることに成功している。G. Bratina らは、薄膜中での電荷分布や移動度の電界強度依存性も考慮して、過渡光電流波形を解析している⁵⁰⁾。岩本らはペンタセン多結晶薄膜を用いて作成した電界効果型トランジスタのキャリア移動度を本法で測定している⁵¹⁾。

液晶材料の測定に本法を適用した例は、3.2 で引用した例に限られるが、液晶性半導体のキャリア移動度の異方性

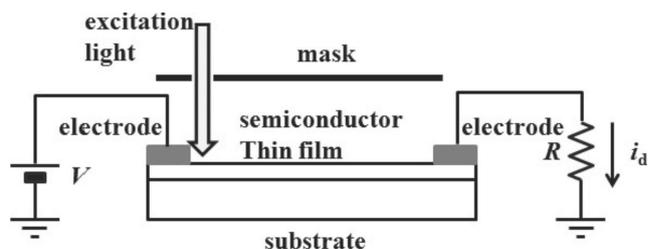


Fig.11 Schematic of the setup of lateral TOF measurement system.

の検討や薄膜状態でのキャリア移動度の測定において、本法は非常に有効である。今後の検討が期待される。

4.3 パルス・交番電界印加による TOF 法

アモルファスシリコンやアモルファスカルコゲナイドのようなアモルファス半導体、多結晶半導体の TOF 測定では、構造欠陥や不純物によって光生成キャリアが補足されることによって生じる空間電荷が問題となる。このような空間電荷によって電界が不均一になり、過渡光電流の波形がひずむことがある。場合によっては、局所的に逆方向に電界がかかり、逆方向の過渡光電流が発生することもある。励起光を照射するたびに、信号強度が変化することもある。このような空間電荷の効果をキャンセルするため、電圧をパルス状に印加することがしばしば行われる。過渡電流の測定するときだけ、パルス状に電圧を印加し、それ以外の時間は、正負両電極を短絡して、空間電荷を放電するわけである¹⁾²⁾。試料の均一性がよく、純度が高く、空間電荷の影響が顕著でない場合は、定常的に電圧を印加しても、問題なく、過渡光電流の測定が可能である。

試料が液晶のような流動性を持つ物質であり、イオン性不純物を含む場合は、直流電圧印加に伴うイオンの電極への移動が起こるため、電界分布の均一性が保証できなくなることがある。甚だしい場合は電極付近に電気二重層が形成され、電気化学的な反応が進行することもある。そのような場合は、周期的に極性が反転する電場を印加し、電気二重層が形成されないように工夫する必要がある。

B. Ellman らは、周期的に極性が反転する電界を用いて、イオン性不純物を含むヘキサベンチルトリフェニレンのカラムナー相でのホール移動度を TOF 法によって評価している。試料内のイオン性不純物の分布から試料内での電界分布を計算し、予測される過渡時間と実験的に測定される過渡時間を比較している。極性反転から励起光照射までの時間によって、過渡時間が変化することを見出している⁵²⁾。

近年、イオン性部位を有する共役高分子⁵³⁾やイオン性 π 共役液晶^{54),55)}が新しい電子機能材料として注目されている。本法は、そのようなイオン性物質の電子性キャリアの

移動度の評価に対しても有効であろうと思われる。

5. ま と め

TOF 法によるキャリア移動度の測定について、測定原理、装置のセットアップ、測定のための注意事項などについて述べた。また、TOF 測定の際に問題となる、液晶相に特徴的な事柄について述べた。液晶相は、結晶的な配向秩序と液体的な流動性が共存するため、イオン伝導と電子伝導の競合とキャリア移動度の異方性が見られる。前者については、液晶以外のソフトマター、例えば、ゲルなどでも起こりうる現象であり、今後の研究展開が楽しみな分野である。また、後者については、少数の実験例があるのみで、まだ十分に検討されているとは言い難い。さらなる検討が望まれる。その他、特殊な TOF 法について述べた。新しい材料を創製しその物性を理解するためには、場合によっては既存の手法では不十分で、新しい測定方法が必要になることも多々ある。測定手法の改良によって、電子機能を持ったソフトマターの研究がさらに広がるよう期待するところである。

謝 辞

もともと有機合成化学を専門とする筆者にとって、電子物性や電気測定はまったく異質の世界であった。東京工業大学像情報工学研究施設半那研究室の助手に採用されなければ、このような世界に触れることはおそらくなかったであろうし、液晶や有機半導体の研究に関与することもなかったであろう。物性評価の結果を材料設計にフィードバックしながら研究を進めるというスタイルを助手時代に確立できたのは非常に幸運であった。半那純一先生(東京工業大学像情報工学研究施設教授)に心より感謝申し上げます。TOF 測定系の立ち上げにあたり、惜しくも昨年亡くなられた故清水勇博士(東工大名誉教授)にいろいろとアドバイスを受けた。また、その当時、半那研究室の修士学生であった崎尾進氏(現 ULVAC)にいろいろとお世話になった。ノイズ対策や測定用のホットステージの試作に取り組んだことを懐かしく思い出す。また、Stuttgart 大学の N. Karl 教授の凝った TOF 測定装置は非常に参考になった。深く感謝申し上げます。

本論文で使用した測定データの一部は、日本学術振興会科学研究費基盤 B(no. 22350080)、および文部科学省化学研究費新学術領域研究「配位プログラミング」(no. 22108506, 24108729)の支援を受けて測定したものである。深く感謝申し上げます。

参 考 文 献

1) W.E. Spear : *J. Non-Cryst. Solid.*, **1**, 197-214 (1968)

- 2) W.E. Spear : *Proc. Phys. Soc.*, **B70**, 669-675 (1957)
- 3) R.G. Kepler : *Phys. Rev.*, **119**, 1226-1229 (1960)
- 4) O.H. LeBlanc : *J. Chem. Phys.*, **33**, 626-627 (1960)
- 5) W. Warta, R. Stehle, N. Karl : *Appl. Phys.* **A36**, 163-170 (1985)
- 6) K. Yoshino, K. Yamashiro and Y. Inuishi : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **13**, 1471-1472 (1974)
- 7) Y. Shimizu, K. Shigeta and Kusabayashi : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **140**, 105-117 (1984)
- 8) T. Ikeda, H. Mochizuki, Y. Hayashi, M. Sisido and T. Sasakawa : *J. Appl. Phys.*, **70**, 3689-3695 (1991)
- 9) D. Adam, F. Closs, T. Frey, D. Funhoff, D. Haarer, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher and K. Siemensmeyer : *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 457-460 (1993)
- 10) M. Funahashi and J. Hanna : *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2184-2187 (1997)
- 11) M. Funahashi and J. Hanna : *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3733-3735 (1998)
- 12) M. Kastler, F. Laquai, K. Müllen and G. Wegner : *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 252103 (2006)
- 13) H. Fujikake, T. Murashige, M. Sugibayashi and K. Ohta : *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 3474-3476 (2004)
- 14) H. Iino, Y. Takayashiki, J. Hanna, R. Bushby and D. Haarer : *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 192105 (2005)
- 15) M. Funahashi and J. Hanna : *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2574-2576 (2000)
- 16) T. Kreouzis, R.J. Baldwin, M. Shkunov, I. McCulloch, M. Heeney and W. Zhang : *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 172110 (2005)
- 17) A. Matsui, M. Funahashi, T. Tsuji and T. Kato : *Chem. Eur. J.*, **16**, 13465-13472 (2010)
- 18) M. O'Neill and S.M. Kelly : *Adv. Mater.*, **23**, 566-584 (2011)
- 19) M. Funahashi : *Polym. J.*, **41**, 459-469 (2009)
- 20) Y. Shimizu, K. Oikawa, K. Nakayama and D. Guillon : *J. Mater. Chem.*, **17**, 4223-4229 (2007)
- 21) M. Funahashi, H. Shimura, M. Yoshio and T. Kato : *Structure and Bonding*, **128**, 151-179 (2008)
- 22) W. Pisula, M. Zorn, J.Y. Chang, K. Müllen and R. Zentel, *Macromol : Rapid Commun.*, **30**, 1179-1202 (2009)
- 23) M. O'Neill and S.M. Kelly : *Adv. Mater.*, **23**, 566-584 (2011)
- 24) M. Funahashi and J. Hanna : *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 602-604 (1997)
- 25) D.J. Gibbons and A.C. Papadakis : *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 115-121 (1968)
- 26) H. Scher and E.W. Montroll : *Phys. Rev. B*, **12**, 2455-2477 (1975)
- 27) V. Podzorov, E. Menard, J.A. Rogers and M.E. Gershenson : *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 226601 (2005)
- 28) K. Ban, K. Nishizawa, K. Ohta, A.M. van de Craats, J.M. Warman, I. Yamamoto and H. Shirai : *J. Mater. Chem.* **11**, 321-331 (2001)

- 29) H. Sirringhaus : *Adv. Mater.*, **17**, 2411 (2005)
- 30) R.R. Chance and C.L. Braun : *J. Chem. Phys.*, **64**, 3573 (1976)
- 31) A. Hirao and H. Nishizawa : *Phys. Rev. B*, **54**, 4755-4761 (1996)
- 32) T. Nagase and H. Naito : *J. Appl. Phys.*, **88**, 252-259 (2000)
- 33) A. Ohno, J. Hanna and D.H. Dunlap : *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 1079-1088 (2008)
- 34) M. Funahashi and J. Hanna : *Chem. Phys. Lett.*, **397**, 319-323 (2004)
- 35) H. Ahn, A. Ohno and J. Hanna : *J. Appl. Phys.* **102**, 093718 (2008)
- 36) K.L. Woon, M.P. Aldred, P. Vlachos, G.H. Mehl, T. Stirner, S.M. Kelly and M. O'Neill : *Chem. Mater.*, **18**, 2311-2317 (2006)
- 37) M. Funahashi and N. Tamaoki : *ChemPhysChem*, **7**, 1193-1197 (2006)
- 38) M. Funahashi and N. Tamaoki : *Chem. Mater.*, **19**, 608-617 (2007)
- 39) M. Naito, J. Sakuda, Y. Hirai, M. Funahashi and T. Kato : *Chem. Lett.*, **40**, 412-413 (2011)
- 40) K. Tokunaga, Y. Takayashiki, H. Iino and J. Hanna : *Phys. Rev. B*, **79**, 033201 (2009)
- 41) K. Yoshino, N. Tanaka and Y. Inuishi : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15**, 735-736 (1976)
- 42) M. Funahashi and J. Hanna : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L132-L135 (1999)
- 43) N. Boden, R.J. Bushby and J. Clements : *J. Chem. Phys.*, **98**, 5920-5931 (1993)
- 44) R. Azumai, M. Ozaki, H. Nakagawa, T. Fujisawa, W.F. Schmidt and K. Yoshino : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **366**, 359-367 (2001)
- 45) A. Rybak, J. Pflieger, J. Jung, M. Pavlik, I. Glowacki, J. Ulanski, Z. Tomovic, K. Müllen and Y. Geerts : *Synth. Met.*, **156**, 302-309 (2006)
- 46) L.-Y. Chen, T.-H. Ke, C.-C. Wu, T.-C. Chao, K.-T. Wong and C.-C. Chang : *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 163509 (2007)
- 47) R.R. Reghu, J.V. Grazulevicius, J. Simokaitene, A. Miasojedovas, K. Kazlauskas, S. Jursenas, P. Data, K. Karon, M. Lapkowski, V. Gaidelis and V. Jankauskas : *J. Phys. Chem. C*, **116**, 15878-15887 (2012)
- 48) M. Kitamura, T. Imada, S. Kako and Y. Arakawa : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 2326-2329 (2004)
- 49) A. Kuwahara, S. Naka, H. Okada and H. Onnagawa : *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 132106 (2006)
- 50) E. Pavlica and G. Bratina : *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 093304 (2012)
- 51) M. Weis, J. Lin, D. Taguchi, T. Manaka and M. Iwamoto : *J. Phys. Chem. C*, **113**, 18459-18461 (2009)
- 52) C. Pokhrel, N. Shakya, S. Purtee, B. Ellman, A.N. Semyonov and R.J. Twieg : *J. Appl. Phys.*, **101**, 103706 (2007)
- 53) R. Yang, Y. Xu, X.-D. Dang, T.-Q. Nguyen, Y. Cao and G.C. Bazan : *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 3282-3283 (2008)
- 54) S. Yazaki, M. Funahashi and T. Kato : *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 13206-13207 (2008)
- 55) S. Yazaki, M. Funahashi, J. Kagimoto, H. Ohno and T. Kato : *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 7702-7708 (2010)
-