

# 戦略的創造研究推進事業 CREST

研究領域「ナノ科学を基盤とした革新的製造技術の創成」

研究課題「液晶性有機半導体材料の開発」

## 研究終了報告書

研究期間 平成18年10月～平成24年3月

研究代表者：半那 純一  
(東京工業大学 像情報工学研究所、教授)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

本研究では液晶物質を自己組織的に配向する新しい有機半導体として位置づけ、実用的なデバイス応用を目指して、従来の実施者らの研究を発展させ、有機トランジスタや有機 EL 素子などのデバイスに用いる際の基礎となる学術、および、工学的な基盤を構築すること、実用の可能性を素子の試作を通じて実証することを目的として研究に取り組んだ。本研究を進めるにあたり、①材料技術、②材料の基礎物性の理解、③材料のデバイス応用に必要なプロセス・デバイス要素技術の3つの観点から、総合的に取り組むことを目指した。具体的には、東工大グループが①、②、③に関わる基礎的な部分を担当し、大日本印刷グループが③、特に、有機トランジスタに特化した材料評価、プロセス技術開発とデバイス評価を担当し、相互に連絡を取り、研究を進めた。

液晶物質は非液晶物質と同様に結晶化することから、液晶相、及び、結晶相でデバイスに用いることを念頭において、液晶相の発現温度領域、液晶の種類、高移動度化のための分子設計指針を得ることを目指した。後述するように、分子構造と電荷輸送特性について、また、液晶相、及び、多結晶薄膜として液晶物質を有機半導体材料として利用する際の、それぞれに対する明確な分子設計の指針を得ることができた。液晶相では、明らかにした分子設計指針に基づいて合成した複数の新規液晶物質において多結晶薄膜並みの  $0.3\sim 0.5\text{cm}^2/\text{Vs}$  の高い移動度を実現した。また、多結晶薄膜としての利用においては、大日本印刷グループの要請に答える優れた均一性と熱安定性を併せ持つ高 FET 移動度材料の開発に取り組み、設計指針をもとに  $200^\circ\text{C}$  を超える耐熱性と  $30$  素子平均  $3\pm 0.7\text{cm}^2/\text{Vs}$  の高移動度を併せ持つ液晶性 FET 材料の開発に成功した。他の材料開発に関わる取り組みとして、強誘電性、液晶性、及び、有機半導体として特性を併せ持つ材料の開発を行い、電荷注入の促進や光起電力効果などの新規な機能の発見、 $10^4\text{V}/\text{cm}$  の低電界領域における電極との接触抵抗の軽減に有効な液晶側鎖の OH 基による化学修飾法を用いた機能化法を見出した。電荷輸送特性と分子の構造相関の知見をうるためのモデル材料、有機 EL 素子や太陽電池への応用を目的とした可視域に色をもつ新規液晶材料、有機トランジスタのモデル材料、大日本印刷への材料提供を含めて、あたりに合成した液晶材料は  $130$  種類に上り、この多くは新規物質である。

基礎物性の理解では、液晶性有機半導体材料(液晶物質)が示す特異な電荷輸送特性を個別の分子構造と関連付けて合理的に理解すること、また、シミュレーションによる特性の再現にも成功した。これは、別の観点から言えば、材料が示す電荷輸送特性に関する合理的な分子設計の指針を提供するもので、予め、量子化学計算により、有望な分子構造の選択を可能にし、実際、最終的な分子設計に利用することができた。さらに基礎物性に関連して液晶物質と高分子物質を混合した際に起こる相分離構造を利用したドーピング領域とキャリア輸送パスが異なる HEMT 様のキャリアドーピングの実現、液晶物質の電極界面の電気特性の改善を可能にする前述の新機能の発見とこれを利用した有機 EL 素子への展開、トランジスタにおける電極-液晶界面における接触抵抗の低減に成功した。

デバイス応用のためのプロセス、デバイス要素技術の開発では、有機トランジスタの実用化を睨み、大日本印刷グループと共同して、トランジスタ材料の開発に重きをおいて研究を展開した。東工大グループは液晶性を活用した真空蒸着膜並の均一性、平坦性に優れた多結晶薄膜材料のスピンコート法による薄膜形成技術を、また、大日本印刷グループでは液晶性を活用した多結晶薄膜材料の新規な 3 つのパターニング技術、及び、素子分離技術を開発した。あわせて、トランジスタ材料の熱安定性の改善要求に答える  $200^\circ\text{C}$  以上の耐熱性を有する材料の開発にも成功した。本材料を用い、開発した薄膜形成法とパターニング技術により素子間のばらつきの小さいボトムゲート・ボトムコンタクト型 FET(移動度:  $1.6\text{cm}^2/\text{Vs}$ )を実現し、それを用いたリングオシレータの試作を行い、 $18\text{KHz}$  までの動作を確認した。

## (2) 顕著な成果

### 1. 高次スメクチック相を発現する液晶分子の分子設計指針の確立

液晶物質を有機半導体として利用する場合、高移動度と耐熱性を保証する高次スメクチック相を発現させることがポイントとなる。しかしながら、従来、液晶物質、特に、高次スメクチック相を発現する液晶分子を合理的に設計の指針が明らかではなく、試行錯誤に頼らざるを得ないのが実情であった。本研究では高次液晶相を発現させるための分子設計の指針を初めて明らかにし、それを用いて高い確率で高次のスメクチック相である **SmE** 相を発現させることに成功し、棒状液晶におけるこれまでで最も高い移動度  $0.5\text{cm}^2/\text{Vs}$  を達成した。

### 2. 液晶物質(分子配向材料)における電荷輸送特性の理論的解析

液晶相における電荷輸送特性を微視的な2分子間電荷移動と分子凝集体としての巨視的な電荷移動を記述できる電荷輸送モデルを構築し、分子間の電荷移動速度に与える再構成エネルギー、トランスファー積分、電荷輸送準位のエネルギー揺らぎを用いて、液晶相において実際に起こる電荷輸送特性を広い温度領域において再現することに成功した。これは、設計された分子構造から基本的に電荷輸送特性を予め見積もることを可能にするばかりでなく、ホッピング伝導で記述されるアモルファス材料から、バンド構造で議論されてきた結晶材料までの伝導機構を「秩序性」というパラメータによって統一的に理解する道を開くものである。

### 3. 実用性に優れた液晶性有機トランジスタ材料の実現

本研究の成果を用いて、高次スメクチック相である **SmE** 相を発現する新規液晶材料を開発し、開発した液晶相を経由する溶液からの多結晶薄膜の作製法を用いて、**FET** の試作を行い、30 素子平均で  $3.3\pm 0.7\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、最高  $5.7\text{cm}^2/\text{Vs}$  の高移動度を実現した。開発した液晶性 **FET** 材料は耐熱性に優れ、 $140^\circ\text{C}$ 、5 分の熱ストレスを与えても  $3\text{cm}^2/\text{Vs}$  の高い移動度を維持し、 $170^\circ\text{C}$ 、5 分の熱ストレス後も **FET** が動作し、移動度は  $1\text{cm}^2/\text{Vs}$  を超える高い実用性を示した。さらに、液晶相を活用したパターンニング技術を適用して作製したボトムゲート・ボトムコンタクト型 **FET** によりリングオシレータの試作を行い、 $18\text{KHZ}$  までの動作を確認した。

## § 2. 研究構想

### (1) 当初の研究構想

本研究ではこれまでの実施者らの液晶性有機半導体の研究を基礎として、有機トランジスタや有機 EL 素子などのデバイスに用いる際の基礎となる学術、および、工学的な基盤を構築し、実用の可能性を素子の試作を通じて、その有効性を実証することが目的であった。本研究を進めるにあたり、①材料技術、②材料の基礎物性の理解、③材料のデバイス応用に必要なプロセス・デバイス要素技術の3つの観点から総合的に取り組み、相互の取り組みが連関を持つように各テーマを担当する研究者との密な議論を心がけた。同一チーム内におけるこのような取り組み方を行った背景には、特に、応用を志向するデバイス研究には材料、基礎物性、デバイス応用の各視点からの総合的な取り組みが不可欠であるとの実施者の認識に基づいたものである。

5年間にわたる研究は、材料、基礎物性、デバイスの各研究に用いるモデル系の構築からはじめて1つずつ知見を積み重ねながら、一步一步研究を進めた結果、研究を通じて得た蓄積された個々の知識が次第につながり、最終年度にはそれが結実し、期待した成果を実現することができた。特に、液晶分子の分子設計の指針の提案やそれを活用した実用向けの新材料を開発できたことはその例である。

### (2) 新たに追加・修正など変更した研究構想

液晶物質の研究を通じて実施者が得た新たな知見から派生した問題に、液体性の強い低分子ネマチック液晶物質や低分子の有機液体における、本因的な伝導が「イオン伝導」であるとする従来の定説への疑問があった。そこで、当初の計画には予定していなかったネマチック相、及び、非液晶物質を含む低分子物質の液体相における伝導のメカニズムに関して、実施者らが開発した判別手法を適用して研究を展開した。この成果は極めて基礎的で、実用的観点からはその有用性に対し評価を与えることは現時点では困難であるが、低分子ネマチック相、及び、トルエンに代表される有機液体中の本因的な伝導が電子性であり、イオン伝導は電荷のトラップとなる不純物によって誘起されること、また、系の粘性に応じて電子伝導からイオン伝導への遷移が起こることを実験的に示したことは、有機物における伝導に関する学術的な基盤を与える意味で重要な結果である。

本研究を通じて、実施者自身が取り組んできた液晶物質の研究のもう一つの意味を改めて再発見することとなった。それは、液晶物質を有機半導体として扱う中で液晶物質の特質が明らかになるに連れて、文字通り、液晶性有機半導体とは、液晶という形態ばかりでなく、「液晶性」という機能を持った「機能性」有機半導体であるとの新たな認識である。強誘電性液晶性有機半導体材料において見出した電荷注入促進効果や分極した液晶性有機半導体材料における光電力効果、OH基により化学修飾された側鎖を持つ液晶物質に見出された電荷注入の促進効果は、新たな機能性を付与した有機半導体を実現したと見なすことができる。このような観点は、従来、こうした視点から研究が行われていない現状から考えると、新たな材料研究の展開の可能性を示唆している。

### § 3 研究実施体制

#### (1)「東工大」グループ

##### ① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
半那純一	東京工業大学 像情報工学研究所	教授	H18.10～H24.3
飯野裕明	同上	助教	H18.10～H24.3
大野 玲	同上	特任准教授	H18.10～H24.3
安 玄洙	同上	産学連携研究員	H18.10～H20.3
臼井孝之	同上	産学連携研究員	H19.1～H24.3
小堀武夫	同上	産学連携研究員	H19.4～H24.3
高屋敷由紀子	同上	研究支援員	H18.10～H24.3
高垣秀次	東邦薬科大学	産学連携研究員	H22.4～H23.3
Jiang Wu	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	研究支援員	H19.4～H23.9
福田豊太	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	研究支援員	H21.4～H23.8
中野恭兵	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	研究支援員	H22.4～H24.3
Liu XuYing	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	研究支援員	H23.10～H24.3
前田博己	大日本印刷(株) 研究開発センター	チームリーダー	H18.10～H24.3
富野 健	同上	研究員	H18.10～H24.3
藤井慎也	同上	研究員	H20.40～H24.3
鈴木智美	同上	研究員	H18.10～H20.3

##### ② 研究項目

- ・ 液晶性有機半導体材料の開発とデバイス応用に向けた基盤の構築
- ・ 液晶性有機半導体のデバイスプロセス、デバイス応用技術の開拓

## § 4 研究実施内容及び成果

分子配向をもつ分子凝集相を自己組織的に形成する新しい有機半導体として液晶物質を位置づけ、デバイス応用を実現するための基盤技術の構築を目指して、1)材料技術、2)基礎物性、3)デバイス応用の三つの観点から研究を実施した。東京工業大学 半那グループは各研究項目全般を担当し、大日本印刷(株)グループは主に、液晶性を活用したパターンニング技術の開拓とデバイスの試作を中心に研究を実施した。最終的に、本研究によって得られた成果をもとに、有機トランジスタおよび有機 EL 素子の試作を通じて、その有効性を実証した。以下に、各項目別に実施した研究内容および成果を述べる。

### 4. 1 材料技術

材料技術に関する検討では、実用材料開発のための材料設計指針の確立、材料精製技術の開発、複合機能材料の開拓を主な検討課題として研究を実施した。

#### 4. 1. 1 実用材料開発のための材料設計指針の確立

棒状液晶分子の基本的な化学構造は、芳香環等の  $\pi$ -電子共役系からなる剛直なコア部と呼ばれる部位に、柔軟な炭化水素を付加した幾何学的に棒状の分子形状を特徴とする。液晶相における電子性の伝導は、凝集したコア部を電子が分子から分子へ移動することによって起こる。したがって、電荷輸送特性に優れた液晶分子の設計を考える場合、二つの視点から分子構造を考えることが重要となる。まず、一つは、特定の分子凝集相(液晶相)を考えた際の分子構造が電荷移動特性に与える効果について考えることである。これは、後述するように、分子間の電荷の移動速度を決定する因子、すなわち、液晶分子の化学構造が分子間のトランスファー積分、電荷移動に伴う再構築エネルギー、また、凝集相における伝導準位の揺らぎに与える効果を考え、それに基づいて分子を設計することである。もう一つの視点は、凝集相そのものが電荷輸送に与える効果を考えることである。これは、言い換えると、特定の液晶分子に注目した際、液晶分子が形成する液晶相と分子の化学構造との相関を明らかにし、その観点に基づいて分子を設計することである。これまでの知見によれば、高次の液晶相ほど高い移動度を与えることが明らかにされている。これは高次の液晶相ほど凝集層内の配向秩序が向上するため、分子間距離が縮小し、揺らぎも低減されることから説明できる。したがって、高い移動度を実現するための分子設計という点では、どのような分子構造を設計すれば、スメクチック E (SmE) 相やスメクチック G (SmG) 相などの高次の液晶相を発現させることができるかの答えを得ることである。

そこで、高い移動度を実現する液晶分子の設計指針を得るために、数種類の基本的なコア構造を選択し、その誘導体を系統的に合成し、液晶性と電荷輸送特性を検討することとした。新たに合成した液晶物質は 150 を越える。その結果を前述の観点から整理し、液晶物質を有機半導体として用いる際の分子設計の基本的な指針を得ることを目指した。その結果、以下の結論を得た。

特定の液晶相に着目した場合、①液晶物質の違いによる移動度の違いは、概ね、数倍以内であること、コア部の構造については、従来、円盤状液晶物質について示されたことと同様、基本的に、②  $\pi$ -電子系のサイズが大きい程、移動度は高くなる傾向があること、また、③コア部の  $\pi$ -電子系のサイズに対して移動度は飽和する傾向にあること、例えば、液晶分子が芳香環等の  $\pi$ -電子系ユニットの繰り返し構造からなるコア部を持つ場合、その数が 4~5 程度で飽和する傾向にあり、必ずしも  $\pi$ -電子系のサイズが一義的に移動度を決定する要因とはならないことが明らかとなった。さらに、コア部の化学構造については双極子の影響は大きく、④双極子が大きくなると移動度は低下するばかりでなく、従来、報告されてきた電荷は輸送特性の電場・温度に依存しないという液晶相の電荷輸送特性の特徴的な性質は、むしろ、小さな双極子を持つ液晶分子に限られることが明らかとなった。

さらに、側鎖部の構造について検討した結果、⑤移動度は側鎖部の化学構造に依存し、一般に鎖長が短い方が長い場合に比べて高い移動度を与え、また、⑥コア部に対し側鎖部が炭素結合を介して直接、結合した構造が最も高い移動度を与えることを明らかにした。これらは、側鎖部の再構築エネルギー、双極子や凝集相における揺らぎの低減の効果として理解することができる。

次に、液晶相の安定化を考慮した液晶相における高移動度化の取り組みとして、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用を活用した 2 量体構造を持つ液晶物質を合成し、その電荷輸送特性の評価を行った。モデル系として Bihenyl 骨格を選び、ダイマー構造をもつ 1,8-Bis[4-(4'-butylbiphenyl)]octane (4BP8BP4) と 1,8-Bis[4-(4'-octylbiphenyl)]octane (8BP8BP8)を選んだ。DSC (Differential Scanning Calorimetry: 示差走査熱量測定)と X 線回折測定の結果により 4BP8BP4 は 121°C から 136°Cまで Sm Bhex 相を示し、8BP8BP8 は 94°Cから 138°Cまで SmBhex 相を示すこと、Time-of-flight (TOF) 法による過渡光電流の測定から移動度は 8BP8BP8、4BP8BP4 共に  $5\sim 6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  のモノマーに比べ、2倍程度高い値を示すことを明らかにした。この結果は、ダイマーの形成により分子の凝集性が向上したことを示しており、分子の凝集性を高めることが電荷輸送特性の向上に有効で、モノマー構造の液晶物質に比べて液晶相の安定化が移動度を向上させたものと考えられた。

一方、同一の化学構造をもつ液晶物質においては、移動度は発現する液晶相の分子配向秩序により決定され、高次の液晶相になるほど、移動度は高くなることが従来の研究から明らかにされてきた。したがって、高い移動度を実現しようとする、高い分子配向秩序を有する、例えば、SmE 相や SmG 相などの高次の Sm 相を発現させることが重要となる。しかしながら、従来の表示デバイス用液晶材料の開発においても、高次の Sm 相を発現させるための分子設計の指針は与えられておらず、試行錯誤に頼るしか方法がないのが実状である。そこで、液晶性の発現に関わる分子構造について、これまでの知見を再考し、次に示す基本的な分子設計の考え方を提案した。図1に示す構造が模式的に描いた分子設計の基本概念である。

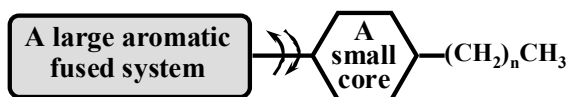


図1 高次の Sm 相の発現を目指す分子設計の考え方

この図に示すように、まず、コア部には芳香環を含む縮合多環系からなる大きな  $\pi$ -電子共役系を選び、その強い  $\pi$ - $\pi$  相互作用により容易に結晶化しやすい構造とする。次に、分子が凝集した際に、分子に揺らぎを与えるために SmE 相や SmG 相に見られる分子の Flapping 運動(分子軸周りの制限された回転運動)を誘起するためにもう一つの小さなコア構造を付与する。さらに、こうして構築された分子に、液晶性の発現に必要な幾何学的な異方性と「液体性」を与えるために、柔軟な長鎖炭化水素鎖を分子長軸方向に置換する。これが、高次の Sm 相を発現するために要求されるミニマムの分子構造である。通常の液晶分子には2本の長鎖炭化水素が側鎖として用いられるが、ここでは、多結晶薄膜として液晶物質を用いることを想定し、1本鎖の分子構造を採用した。この構造の採用により、液体相から温度を下げて液晶相を発現させた場合、液晶相を示す温度領域はより低温まで広がり、かつ、一旦、結晶化すると、より高い温度まで結晶相が維持されるという、熱的に非対称な相転移挙動が期待できる。これは、液晶物質を多結晶薄膜として応用する際には、高い温度まで耐熱性を多結晶薄膜に与えることができることから、材料として有利となる。一方、液晶相で有機半導体として利用する場合は、2本の炭化水素鎖を付与することが効果的である。この場合、相転移に見られる非対称性は消失するが、液晶相の安定化に役立つ。具体的な分子設計として、結晶化しやすいと考えられる Anthracene や Benzothienobenzothiophene (BTBT)を大きなコア部に採用し、いくつかの物質を設計・合成し、その相転移挙動を検討したところ、いずれも高次の配向秩序をもつ SmE 相を発現した。この相における移動度を Time-of-flight 法により検討した結果、SmE 相においては  $0.2\sim 0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  の高い移動度を示し、合成した液晶物質のなかで最も高いものは  $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と、棒状液晶物質ではこれまで報告された値を超える最も高い移動度を示した。高次の液晶相を発現する液晶物質は、結晶相から液晶相に転移した際、固体様の高次の Sm 相を発現するため、液晶相に転移しても膜形状を保ち、低次の液晶相を発現する物質に比べ、後述するように、耐熱性の大幅な改善ができることを明らかにした。

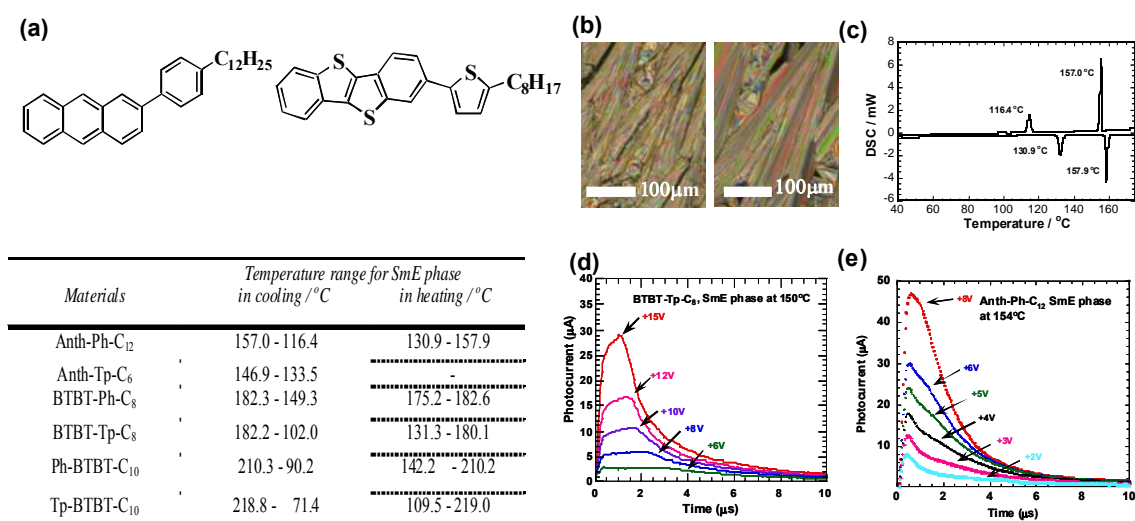


図2 Anthracene、BTBT 骨格をコア構造に採用し、本設計指針に基づいてデザインし合成した代表的な液晶物質と液晶領域の出現温度領域

(a) 化学構造

(b) Anthracene 誘導体の結晶 (左) および SmE 相 (右) における組織の偏光顕微鏡写真

(c) Anthracene 誘導体の DSC による相転移挙動

(d) BTBT 誘導体の SmE 相における TOF 法により測定した過渡光電流波形

(e) Anthracene 誘導体の SmE 相における TOF 法により測定した過渡光電流波形

次に、提案した高次の液晶相を実現するための分子設計の基本的な考え方を応用することにより、(FET) 材料の耐熱性の改善を実現した。近年、可溶性有機トランジスタ材料の開発においては、拡張された  $\pi$ -電子系縮環構造にアルキル鎖を付与することによって、有機溶媒に対する溶解性を改善させた物質が広く検討されている。しかしながら、この分子設計は、同時に、結晶化温度を低下させるため、溶解度と結晶化温度の間にはジレンマが存在する。実際、可溶性有機トランジスタ材料として、最近、開発された Dialkylbenzothienobenzothiophene (BTBT) 誘導体は、有機溶媒に対する高い溶解性と  $1\text{cm}^2/\text{Vs}$  を超える FET 移動度を実現できることから関心が高い材料であるが、 $100^\circ\text{C}$  という低い結晶化温度のために、デバイス作製時における実用的な耐熱性が十分ではなく、致命的な問題点を抱えている。この問題点の解決には、固体様の性質を示す高次の液晶相の発現が有効と考えられる。そこで、前述の高次の Sm 相を発現させるための分子設計の指針に基づき、8-TP-BTBT および Ph-BTBT-10 を設計、合成し、その多結晶薄膜の製膜性、および、耐熱性を従来のジアルキル BTBT 誘導体(10-BTBT-10)と比較、検討した。これらの材料を液晶相温度で溶液からスピコートし、室温まで冷却し結晶化させたところ、図3に示すように、従来の 10-BTBT-10 では液晶相から結晶相に相転移する際に体積収縮にともなう亀裂が多数生じるのに対して、高次の液晶相が発現する 8-TP-BTBT および Ph-BTBT-10 の薄膜では亀裂の発生が見られず、均一性に優れた多結晶膜を形成できることが明らかになった。



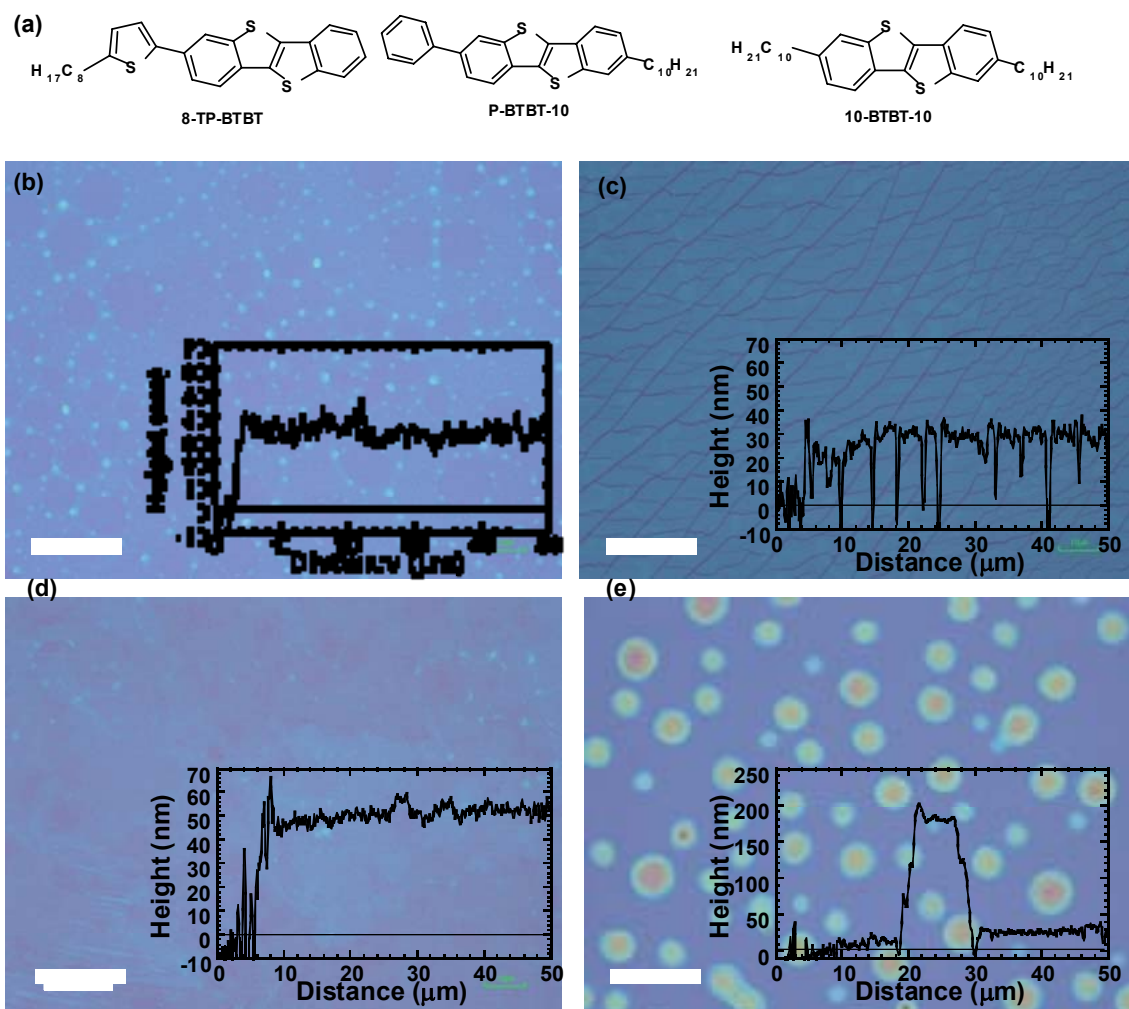


図3 分子設計指針に基づいて設計した SmE 相を示す代表的な液晶物質を液晶温度でスピコート法により作製した多結晶薄膜 (膜厚: ~50nm) の 150°C 5 分間加熱処理前後の偏光顕微鏡像と共焦点レーザ顕微鏡により測定した膜の表面プロファイル  
 (a) 化学構造 (左より、8-TP-BTBT, 10-BTBT-10, 10-BTBT-10)  
 (b) 8-TP-BTBT (加熱後), (c) 10-BTBT-10 (加熱前), (d) 8-TP-BTBT (加熱後),  
 (e) 10-BTBT-10 (加熱後).

これは X 線の解析からも高次の Sm 相の構造が結晶構造に近いために液晶相から結晶相に相転移しても構造変化が小さく、体積収縮が抑制できることに因るものと考えられる。これらの多結晶薄膜に対して 150°C で 5 分間加熱したところ、従来の 10-BTBT-10 では液体温度のため膜が融解し、もはや膜として保持できず液滴状に凝集が起こるが、150°C で高次の液晶相を示す 8-TP-BTBT や Ph-BTBT-10 では、この温度においても膜形状を保持することができる。このことは、結晶相の高温側に現れる相が高次の液晶相であるために耐熱温度が格段に改善できることを示している。後述するように、これらの多結晶薄膜を熱酸化膜付きのシリコンウエハー上に製膜後、ソースドレイン電極として金電極を蒸着し作製したボトムゲートトップコンタクト型の 8-TP-BTBT FET では 30 秒の短時間の溶媒アニールを必要とするものの、 $3.6\text{cm}^2/\text{Vs}$  の高い FET 移動度を示した。一方、Ph-BTBT-10 FET では、溶媒アニールを行う必要がなく、最も高いものでは、 $5.7\text{cm}^2/\text{Vs}$  の FET 移動度が実現でき、その耐熱性も 150°C に加熱しても  $3\text{cm}^2/\text{Vs}$  を超える移動度を保持した。可溶性有機トランジスタ材料における高次の液晶相の発現が耐熱性の改善に極めて有効であることを実証した。

#### 4. 1. 2 材料精製技術の開発

材料技術において、もう一つ重要な問題に材料の精製技術がある。特に、有機半導体としての応用には、電荷のトラップとして作用する電氣的に活性な不純物が微量といえども問題となる。特に、低次の液晶相の場合、ppm オーダの微量不純物が電子性伝導を消失させ、イオン伝導を誘起する原因となる。逆に、このことを利用すると、液晶物質の場合、通常、非液晶物質では検出が困難な微量不純物を **Time-of-flight** 法を利用すれば検出が可能で、材料の純度を見積もることができる。この手法を用いて、材料の純度を見積もることにより、液晶物質に関する種々の精製法の有効性について検討した。まず、通常行われるカラムクロマトグラフィー、再結晶法といったウェットプロセスでの精製の他にドライプロセスでの有機材料の精製法である蒸留、昇華、帯溶融法を試みた。この精製法の検討に合わせて、サンプルの純度を定量的に見積もる方法についても併せて検討した。結晶物質や液晶物質では、電荷のトラップとなる不純物(正孔輸送では、HOMO レベルが浅いもの、電子輸送ではLUMOレベルが深いもの)が ppm のオーダーで電荷輸送特性に影響を与える。従って、これらの純度については、トラップとなる分子の濃度を ppm オーダーで議論する必要がある。ここでは、2-Phenylanthracene 液晶(8-PNP-O12、8-PNP-O4)に ppm オーダーの不純物分子(ターチオフェン液晶:6-TTP-6)をドーブした系をモデルとして電荷輸送に与える影響について詳細に検討した。図4に示すように、低次の液晶相においては、流動性があり粘性が低いために、不純物にトラップされた電荷は遅いイオン伝導として観測でき、不純物の定量的な検出ができることを明らかにした。モデル材料として用いた 8-PNP-O12 については蒸留、昇華、さらには帯溶融法によるさらなる高純度化を試みた。

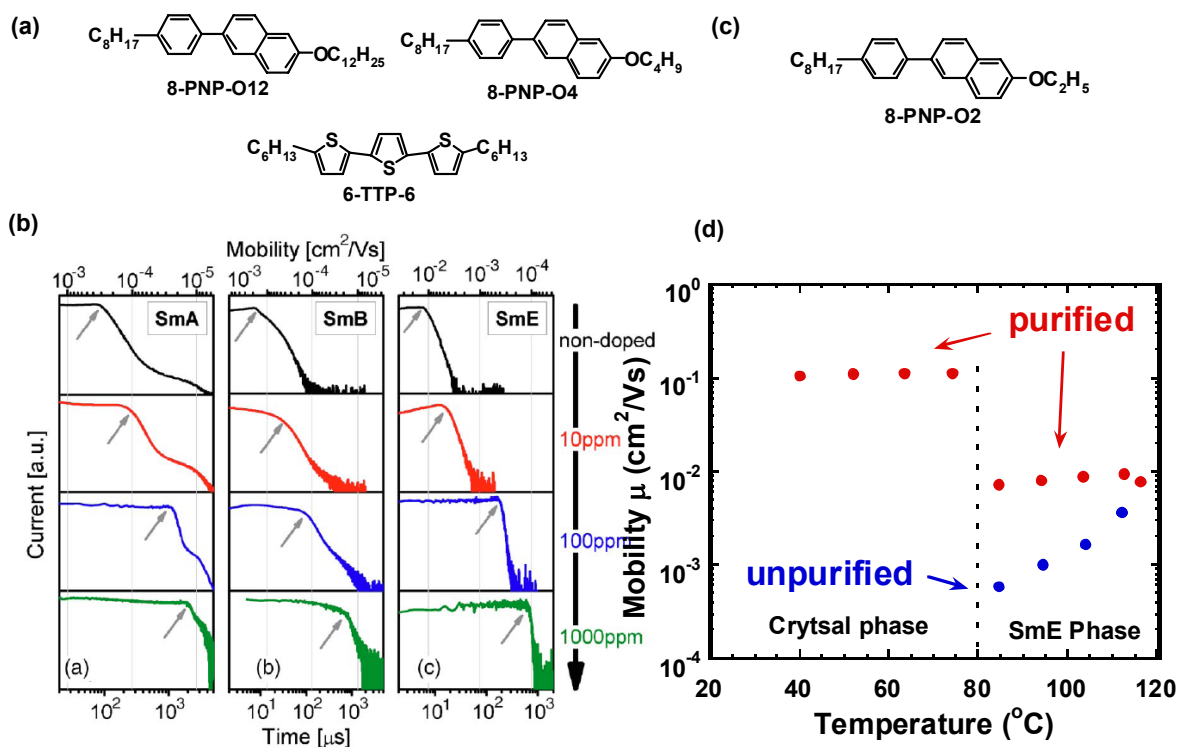


図4 材料の精製に関する検討結果

- (a) 不純物ドーピングの実験に用いた液晶材料の化学構造、
- (b) 不純物ドーピングによる2-Phenylanthracene 誘導体における電荷輸送特性の変化
- (c) 8-PNP-O2 の化学構造
- (d) 8-PNP-O2 の精製前と生成後の移動度の変化

しかし、クーゲルロールを用いた蒸留、昇華精製、ゾーンリファイニングによる精製を試みたが、純

度のさらなる向上は実現できなかった。一方、高次の液晶相が発現する 8-PNP-O2 では、昇華精製により高純度化が可能で、結晶相での正孔の電荷輸送が観測され、移動度は  $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$  と見積もられた。一般に、液晶物質の多くは、クロマトグラフィーによる精製後、広く有機物の精製に利用される再結晶法においても再結晶溶媒を組み合わせることで精製を行うことにより、電子伝導を確認するに十分な純度まで精製できることを明らかにした。この手法を用いて、精製を行った結果、後述するように、従来、イオン伝導と考えられてきた低分子液晶物質のネマチック相における電子性伝導の確立や従来、正孔の輸送しか観測されてこなかった液晶物質において電子による電荷輸送を確認するという新たな成果を得ることができた。

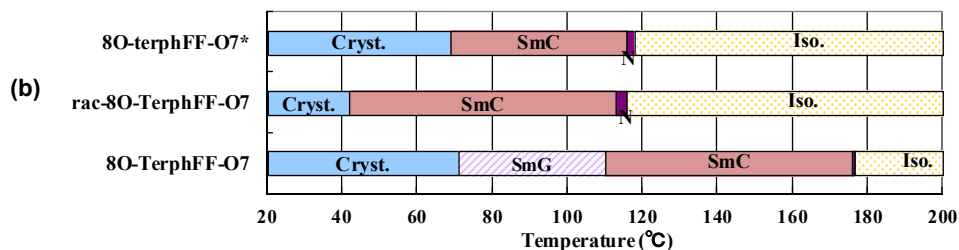
#### 4. 1. 3 複合機能材料の開拓

液晶性有機半導体、つまり、液晶物質はコア部の  $\pi$ -電子系に由来する「有機半導体としての性質」と「液晶性」を兼ね備えた物質である。したがって、有機物質の特質である分子の化学修飾によって、これらの性質に加えて、新たな機能を付与し、複合機能を持つ材料を開拓することができる。実際、本研究を通じて、いくつかの特異な複合機能を併せもつ液晶物質を見出すことができた。以下に、その具体例を示す。

「強誘電性」に着目し、高い電荷輸送能を持つことが分かっているターフェニルをコア部を選び、そのコア部にフッ素原子を 2 個導入することで分子長軸と垂直方向に大きなダイポールを持たせ、更に、コア部に近い位置にキラリティー（光学活性点）を導入することにより大きな自発分極 ( $100\sim 280\text{nC}/\text{cm}^2$ ) を持つ強誘電性を有する液晶性有機半導体 (FLC-TPFF) を実現した。比較のために同じ分子構造を持つラセミ体および不斉炭素を持たない誘導体を合成し、これら三つの誘導体の液晶相挙動と自発分極とを調べた。これらの物質の **SmC\***、**SmC** 相における電荷輸送特性を調べたところ、移動度は強い温度依存性を示し、その活性化エネルギーは  $300\text{meV}$  以上と大きく、その値も  $100^\circ\text{C}$  以下になると  $10^{-5}\text{cm}^2/\text{Vs}$  台と小さくなることが分かった。これは  $4\text{Debye}$  と大きなダイポールを持つコア構造に起因すると考えられる。この強誘電性液晶物質は、自発的に形成されるらせん構造が解ける  $1\mu\text{m}$  程度のセル中で外部電場を与え、分極させると、後述するように、 $10^4\sim 10^5\text{V}/\text{cm}$  程度の低電界においても空間電荷制限電流が観測されるほど、電極/液晶界面で電荷注入が促進されていることが見出された。

(a)

	分子構造	自発分極	ダイポール
8O-TerphFF-O7*		$\text{Ps}=100\text{-}280\text{nC}$	$4\text{Debye}$
rac8O-TerphFF-O7		$\text{Ps}=2.5\text{-}2.7\text{nC}$	$4\text{Debye}$
8O-TerphFF-O7		—————	$4\text{Debye}$



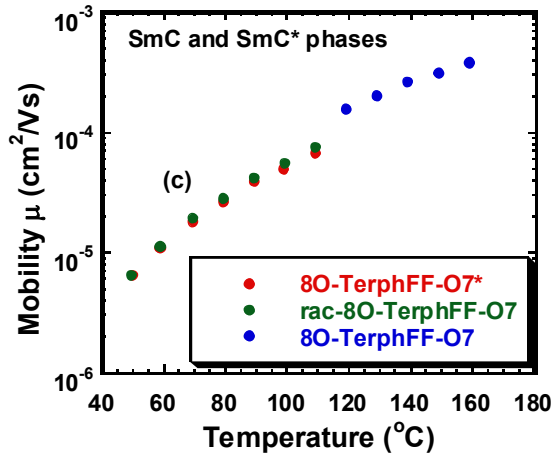


図5 3つのターフェニル誘導体の分子構造とその特性  
 (a)自発分極、ダイポールの大きさ  
 (b)ターフェニル誘導体の相転移挙動  
 (c)Time-of-flight 法により測定したターフェニル誘導体の移動度の温度依存性

さらに、棒状液晶に特徴的なアルキル側鎖部を官能基修飾することで液晶を機能化する試みとして、OH 基付与について検討した。OH 基付与の効果としては、液晶相の高温化と安定化、水素結合による凝集力増大に伴う移動度の向上、環境負荷の小さいアルコール系溶媒に対する溶解性の増大等が考えられるが、新しい機能として、様々なコア骨格に対して OH 基を保有する材料 (5O-BP-O8OH、6O-BP-O6diol、8-PNP-O4OH、6-TTP-8OH、10-BTBT-10OH、10-BTBT-10diol、6-BTBT-6diol、9-CHOH-BTBT-CHOH-9、11-CHOH-BTBT-CHOH-11) において、顕著な電荷注入特性の向上が見出された。6O-BP-O6diol をモデル材料としてその I-V 特性を測定すると、図6に示すように、高い電流特性を示し、液晶セル構造では厚膜ながら mA オーダーの電流密度を  $10^5$  V/cm 程度の低電界で達成できた。この良好な特性は、不純物のイオン電流や電極との反応による電流の可能性を排除し、バルクへの確かな電荷注入を裏付けると同時に、電荷輸送を阻害するトラップの効果を排除するほどの効率的な電荷注入が実現できていることを示している。

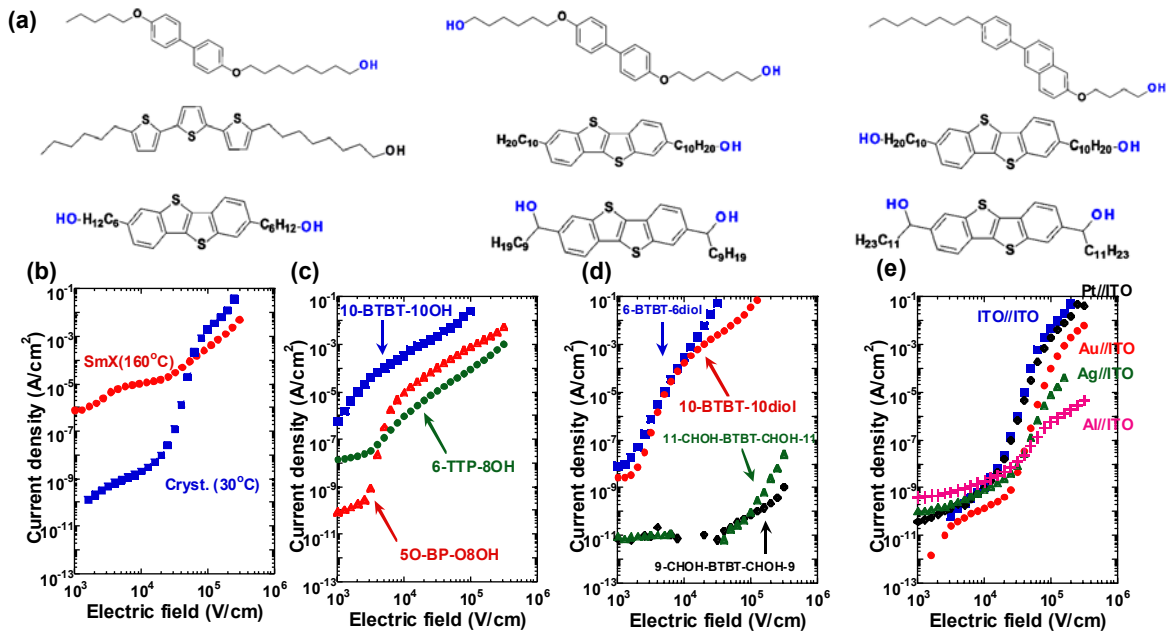


図6 側鎖部に OH 基保有する材料の分子構造とその電流—電圧特性  
 (a)側鎖部に OH 基保有する各種材料の分子構造  
 (b)6O-BP-O6diol の各相における I-V 特性  
 (c)異なるコア構造を持つ物質の I-V 特性  
 (d)OH 基の置換位置に対する I-V 特性に与える影響  
 (e) I-V 特性の陽極材料の依存性

さらに、もう一つの取り組みとして、液晶相における分子の分子運動を固定化し、固体材料としての応用を広げるために、液晶相の分子配向を保ったまま分子運動が凍結された液晶ガラス材料を設計、合成し、液晶ガラス相における電荷輸送特性について検討を加えた。これは、新しい材料の開発であると同時に、液晶相における液晶分子の分子運動が電荷輸送に与える効果について調べる検討でもある。ガラス相の発現に有利と考えられる多量体構造に着目し、2-Phenyl naphthalene 骨格をメソゲンとする3量体構造をもつベンゼントリカルボン酸エステル誘導体である triester 2O-PNP-8 (tris(12-((6-(4-octylphenyl) naphthalene-2-yl) oxy) dodecyl)benzene-1,3,5- tricarboxylate)を設計・合成し、その相転移挙動を調べた。この物質は DSC と X 線回折測定により 131°Cから 106°Cまで SmA 相を示し、106°Cから 77°Cまで SmBhex 相を示す。図7の偏光顕微鏡観察に示すように、SmBhex 相から徐冷させた場合は結晶化が起こるが、急冷すると SmBhex ガラス相が形成されることが確認できた。DSC の結果により Tg は 60°Cと見積もられた。液晶ガラス材料は液晶の分子配向とアモルファス材料の固体性を兼ね備えた新しい有機半導体として期待される。

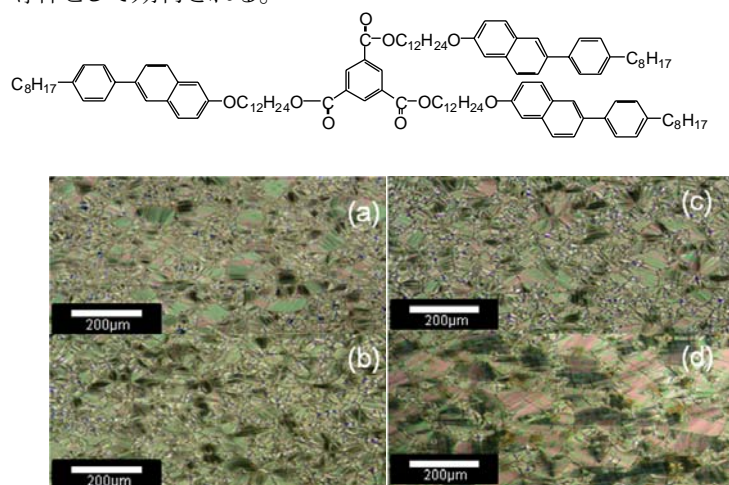


図7 液晶ガラス相を示すトリエステル 2O-PNP-8 の化学構造と液晶セル中で観察した各温度における偏光顕微鏡写真  
 (a)Sm 相 (120°C) , (b)SmB 相 (90°C) , (c)等方相より急冷した場合 (25°C) , (d) 同 除冷した場合 (25°C)

## 4. 2 基礎物性

基礎物性に関する取り組みでは、合成した種々の液晶物質の電荷輸送特性を調べるとともに、電荷輸送に与える双極子や分子運動の影響、液体における伝導、液晶相における電荷輸送特性の物理的基盤の構築、分子配向の秩序性が電荷輸送に与える効果などについて検討した。

### 4. 2. 1 双極子の電荷輸送特性に与える影響

スメクチック液晶物質における移動度は、同一の化学構造を持つ液晶分子の場合、発現する液晶相の分子配向秩序により決定されることを明らかにしてきた。しかし、異なるコア構造を持つ液晶物質の電荷輸送特性の違いについては、分子構造とどのような相関があるかは明らかではない。この点を明らかにするため、異なるコア部の構造を選びモデル系として分子構造と電荷輸送特性との相関を検討した。

モデル材料には 2-Phenyl naphthalene をコア部を持つスメクチック液晶物質、分子内に分極構造(双極子)をもつ複素環を含む 2-Phenylbenzothiazole をコア部とするスメクチック液晶物質、複素環は含まないが分子内に大きな分極構造(双極子)をもつ Phenylazulene をコア部とするスメクチック液晶物質を選択した。合成したモデル化合物はイオン伝導が抑制されるまで十分な精製を行った後、各物質を液晶セルに注入し、Time-of-flight 法によりその電荷輸送特性を評価した。

分極構造を持たない 2-Phenylnaphthalene をコア部とする液晶物質では、SmA 相では  $10^{-4}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、SmB 相では  $10^{-3}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、SmE 相では  $10^{-2}\text{cm}^2/\text{Vs}$  オーダーの移動度を示し、その電場・温度依存性は殆ど見られなかった。それに対し、ヘテロ環構造を含み分極構造をもつ 2-Phenylbenzothiazole をコア部とする液晶物質では、図8に示すように、SmA 相で  $10^{-5}\text{cm}^2/\text{Vs}$  オーダーの小さな移動度を示し、かつ、顕著な温度依存性が観測された。一方、ヘテロ原子を含まないものの、大きな分極構造をもつ Phenylazulene をコア部にもつ液晶物質では、SmE 相と思われる高次スメクチック相においても移動度は  $10^{-5}\text{cm}^2/\text{Vs}$  程度の小さな移動度しか示さず、また、移動度は顕著な温度依存性を示すことが明らかとなった。このことは、分子配向秩序を示す液晶相においても、分子の双極子と電荷の相互作用により、各分子が構成する伝導準位のエネルギー的揺らぎが誘起され、電荷輸送は移動度の低下と温度依存性を引き起こすものと結論される。これは、これまでの研究から液晶物質の電荷輸送特性について一般的だと考えられてきた電場・温度に依存しない液晶相の電荷輸送特性は、これまで合成され電荷輸送特性が調べられたスメクチック液晶物質が大きな双極子をもたない分子であったためであることを強く示唆する。液晶凝集相においてはアモルファス材料と同様に、電荷と双極子との相互作用による伝導準位のエネルギー的揺らぎが伝導を支配していると結論される。

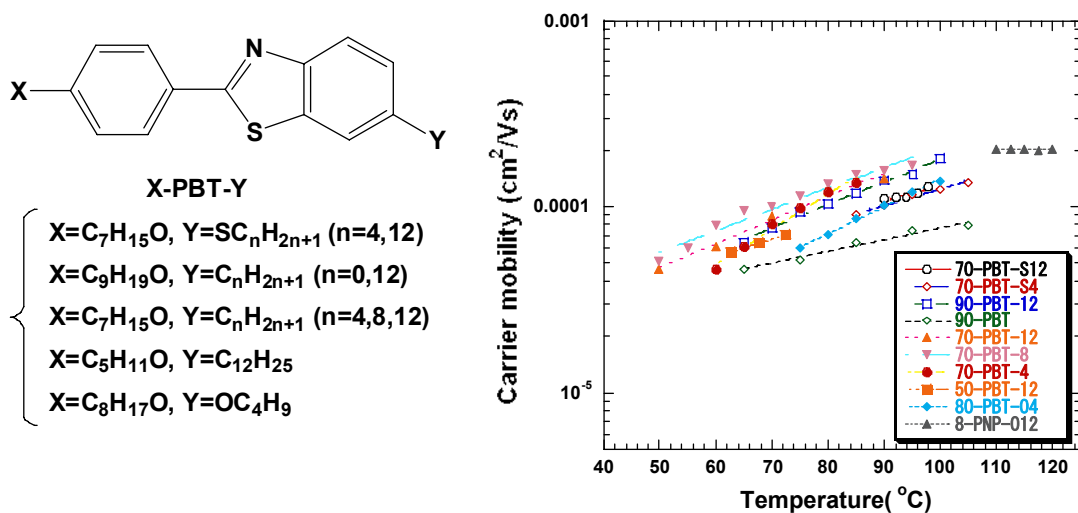


図8 Model 物質として用いた 2-phenylbenzothiazole 誘導体の分子構造とその SmA における移動度の温度依存性

液晶相における双極子の電荷輸送に与える影響を理論的に明らかにするため、モデル化を行い、その影響を解析した。前述の実験結果が示すように、ホッピング伝導では双極子と電荷の相互作用によりその伝導はかく乱されるが、アモルファス物質などの完全なランダム配向秩序を持つ系と異なり、液晶物質においては分子配向の秩序性を持つため、局在準位のエネルギー揺らぎは秩序パラメータが増大するにつれ低減すると考えられる。そこで、この影響を明らかにするために、モデル化した液晶相における伝導をもとに、秩序パラメータ、 $S$  に対する永久双極子によるエネルギーの  $N$  次モーメント  $\langle U^N \rangle$  を導出し、この 2 次のモーメントの平方根がガウス型 DOS の標準偏差、 $\sigma$  にあたることとに、双極子と秩序パラメータが局在準位の揺らぎにあたる効果を見積もり、式 1 をえた。

$$\sigma = \left( \frac{ep}{4\epsilon\epsilon_0 a} \right) \left[ \frac{\sqrt{2\pi}}{3ad} \left( 1 + \frac{1-3\cos^2\theta_d}{8} S_2 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{式 1}$$

この結果から、双極子を持つドーパント分子を混ぜた場合の電荷輸送特性に与える効果や配向秩序の電荷輸送に与える効果などを見積もることが可能となった。

図 9 は、2-phenylnaphthalene 誘導体(8-PNP-O12)を用いて、様々な双極子ドーパントを混ぜた場合の移動度の温度・電場依存性から局在準位の分布幅、 $\sigma$  を解析した結果と、それをモデ

ルより再現した結果を示したものである。

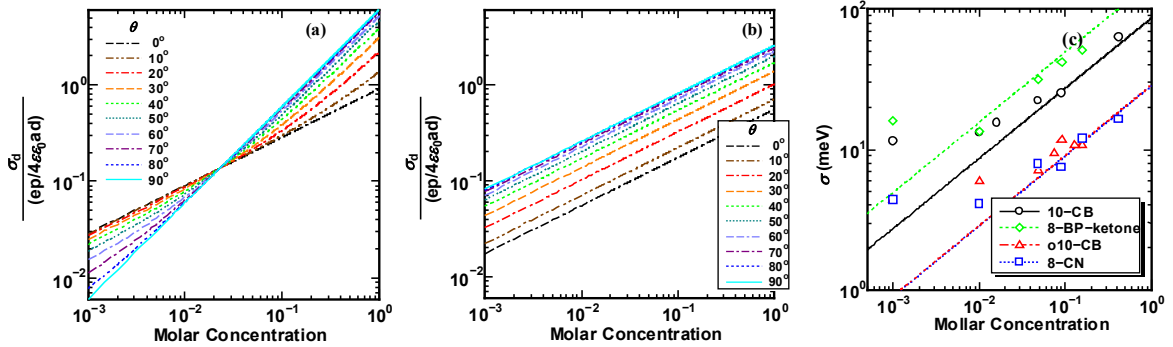


図9 分子長軸に対する双極子の角度によって依存性が変化する場合のエネルギーの揺らぎの双極子ドーパント依存性。プロットは実験結果、曲線は理論計算値

この場合、双極子  $p$  の分子を液晶性有機半導体に混ぜた場合、 $\sigma$  は、双極子ドーパント濃度、 $c$ 、分子間の平均的分子間距離、 $a$ 、分子長、 $d$ 、分子長軸と双極子のなす角、 $\theta$ 、によって式2で表される。

$$\sigma = \frac{ep}{4\epsilon\epsilon_0 a} \left[ \frac{\sin^2 \theta}{a_M^2} + \frac{\pi^2 \cos^2 \theta}{6d^2} \right]^{\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{c}{2\pi}} \quad \text{式2}$$

図10は双極子の分子長軸に対する角度、 $\theta$  に対する効果を見積もったもので、秩序パラメータによる揺らぎ低減の効果は小さいものの、 $\theta$  によっては秩序パラメータの増大に対し、エネルギー揺らぎが増大する場合もあることが分かる。この値をディスオーダーモデルに代入してプロットすると Phenylbenzothiazol やネマチックガラスなどネマチック相の移動度の電場依存の挙動を再現することができた。

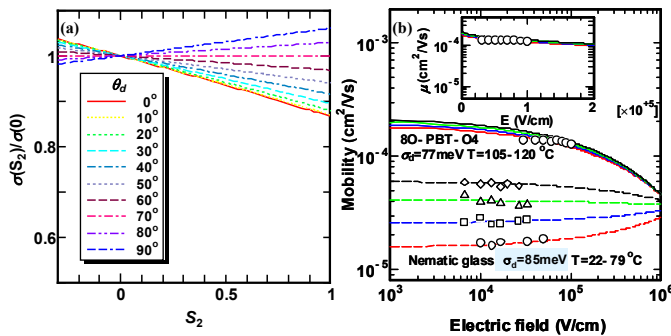


図10 分子長軸に対する双極子の角度によって依存性が変化する場合のエネルギーの揺らぎの双極子ドーパント依存性(a)と再現されたフェニルベンゾチアゾールやネマチックガラスなどネマチック相の移動度の電場依存。プロットは実験結果、曲線は理論計算値(b)

また、並進秩序性に対する局在準位エネルギーの揺らぎの見積もりをもとに、2-phenylnaphthalene 誘導体(8-PNP-O12)における移動度をシミュレーションした例では図11に示す通り、SmA、SmB相で近接分子間距離、トランスファー積分、 $\sigma$ の寄与が SmA相とSmB相における移動度の不連続性が再現されている。

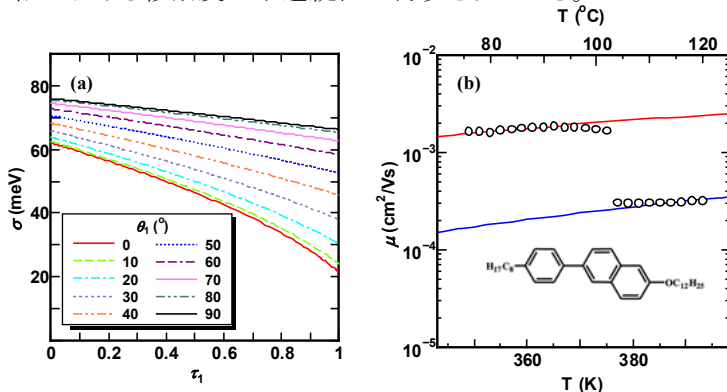


図11: エネルギーのディスオーダーの並進秩序依存性 8-PNP-O12の移動度の温度依存性。理論値(曲線)は実験値(プロット)を再現している。

また本手法は液晶に限らず、自己組織化薄膜、界面での双極子の寄与など界面状況の分子配向・配置を秩序パラメータで表すことによりその揺らぎを評価でき、界面状況を含む分子凝集体の秩序性と局在準位の揺らぎを明らかにする計算手法として有用である。

#### 4. 2. 2 液晶ガラス相における電荷輸送特性

分子の動的な運動は分子間のトランスファー積分を介して、分子間の電荷移動速度に影響を与える。最も低次のスメクチック相である SmA 相や SmC 相においても移動度は  $10^{-4}\text{cm}^2/\text{Vs}$  台であることを考えると、動的な並進運動の寄与は小さいが速度の大きい分子長軸周りの回転運動は電荷移動速度の大きさに応じて考慮する必要があると考えられる。液晶ガラス相は、いわば、液晶相における分子運動が凍結された凝集相であるため、液晶相における分子運動の電荷輸送特性に与える影響を評価するための良いモデルとなる。前述のトリエステル 12O-PNP-8 の示す液晶ガラス相における電荷輸送特性を Time-of-flight 法による過渡光電流の測定により評価した。トリエステル 12O-PNP-8 の SmA 相および SmB 相ではそれぞれ、 $1.2 \times 10^{-4}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、 $5 \times 10^{-4}\text{cm}^2/\text{Vs}$  の電場・温度に依存しない正孔移動度を示す。これに対し、SmB ガラス相では SmB 相とほぼ同等の移動度を示し、図 12 に示すように、SmB 相と SmB ガラス相の示す移動度には大きな違いはなく、また、移動度の温度依存性も SmB 相と SmB ガラス相の特性には大きな飛びは見られず、連続的に変化していることが分かる。この事実は、分子の動的な運動、特に、分子軸周りのは電荷輸送に対して少なくとも SmB 相では大きな影響を与えていないことを示していると判断される。

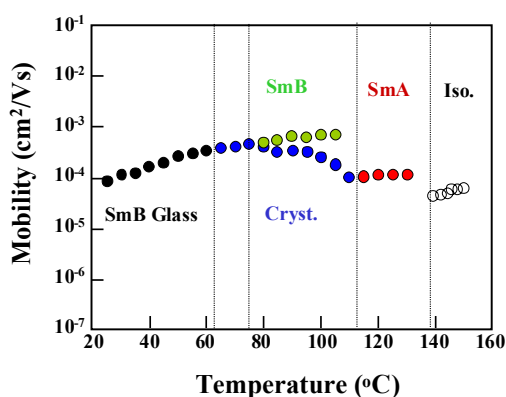


図 12 トリエステル 12O-PNP-8 の等方相 (Iso)、SmA 相、SmB 相、SmB ガラス相、結晶相における移動度の温度依存性

#### 4. 2. 3 低分子ネマチック相、および、等方相、液体中での電荷輸送特性

ネマチック液晶相は、分子層を形成する Sm 相やカラム構造を形成するカラムナー相とは異なり、分子位置の秩序性がなく、配向を示す。低分子量の物質においては、他の液晶相に比べて粘性が低く高い流動性を示す。このため、Sm 相やカラムナー相における電子性伝導が明らかとなった以後においても、低分子ネマチック液晶物質における本因的な伝導はイオン性と考えられており、電子伝導については懐疑的であった。本因的な伝導を明らかにするためには、不純物濃度を ppm 以下に低減することが不可欠であることから、本研究により確立した精製手法を用いて、不純物の低減をはかり、ネマチック相における電荷輸送の解明を行った。

低分子ネマチック液晶は粘性が低く、分子長軸方向に双極子を持つ場合は外部電場に応答して分子配向を変える。このため、モデル系には、液晶分子を水平配向させ液晶セルにおいて、印加された外部電場によっても分子配向が変わらない分子長軸に垂直な双極子を持つ 2-Phenylbenzothiazole 誘導体(8O-PBT-O4)のネマチック相に着目し、その電荷輸送特性を詳しく検討した。この物質の再結晶前、再結晶を一度行ったもの、再結晶を繰り返したサンプルを用いて、ネマチック相における過渡光電流波形を測定したところ、再結晶前は、 $10^{-5}\text{cm}^2/\text{Vs}$  台の遅い伝導しか観測できなかったが、精製により、図 13 に示すように、 $10^{-4}\text{cm}^2/\text{Vs}$  台のもう一つの速い伝導が観測されるようになり、十分に精製を繰り返した試料では一つの速い伝導が観測されるようになった。



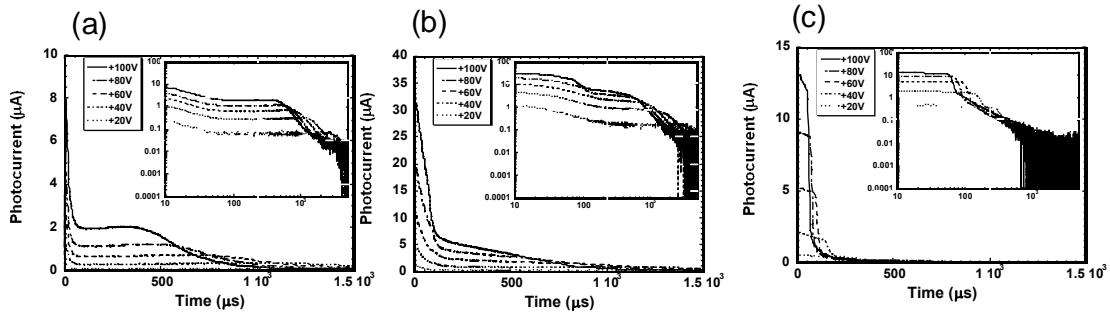


図 13 80-PBT-04 のネマチック相における過渡と光電流波形  
(a) 精製前, (b) 精製途中, (c) 精製後.

この事実は、サンプルに含まれた不純物に由来する遅いイオン伝導が、再結晶を繰り返すことによりその濃度が低減し、本来の電子伝導が観測されるようになったと考えられる。さらに、粘性の低い炭化水素を用いた希釈実験により、希釈によって速い伝導の Transit-time は遅くなり、遅い伝導の transit-time が早くなることから、それぞれ、正孔による電子性伝導と不純物によるイオン性伝導によるものであることが確認される。この結果から、ネマチック液晶における本因的な伝導は電子性であり、イオン伝導は不純物のイオン化によって引き起こされた外因的な伝導であると結論される。さらに、液体性の強いネマチック液晶物質の代表的な物質であるシアノビフェニル液晶 (5CB) の電荷輸送特性について検討を加えた。しかしながら、この物質は室温で粘性の低いネマチック液晶相を示し、再結晶による精製が困難であった。精密蒸留による精製を繰り返し試みたが、電子性伝導は確認する明確な結果を得るには至っていない。

前述のように、液体性の強い低分子ネマチック相における本因的な伝導が電子性であることが明らかになったことから、液晶物質の高温域に現れる液体相(等方相)や非液晶物質の等方(液体)相における本因的な伝導が電子性であることが示唆される。そこで、これまでモデル物質として電荷輸送特性が明らかにされている 2-Phenylnaphthalene 誘導体(8-PNP-O12) と汎用の有機液体のなかで粘性の小さな液体の一つとして知られるトルエンを選び、十分に精製を行った後、定量的な議論を行うために、希釈前後における密度、粘性を測定し、それぞれが電子性伝導及びイオン伝導に与える移動度の変化を考慮した上で、慎重に電荷輸送特性を測定し、検討を加えた。高純度に精製した 8-PNP-O12 においては 150°C の液体相では、図 14 に示すように、炭化水素による希釈に対して移動度の減少が認められ、伝導が電子性伝導であると判断された。一方、トルエンを用いた測定では、トルエンより粘性の小さな炭化水素であるヘキサンを混合するにつれて移動度は減少し、さらに、ポリスチレンを加え粘性を大きく増加させた系では、粘性を増加させても、移動度の大きな減少は見られないことから、伝導が電子性の伝導であると判断した。さらに、確認のため、負電荷にとってトラップとなるフラーレンを不純物として加えた系では 1ppm までは移動度の減少は見られなかったが、10ppm 以上ではイオン伝導によると思われる遅い伝導に変化することが確認された。一方、正電荷については C<sub>60</sub> はトラップとして作用しないため移動度の減少は見られなかった。ベンゼン環を有する有機液体の中で粘性が最も低いトルエンにおいて、電子性伝導が確認できたことは、それよりも粘性高い類似構造をもつ有機液体における本因的な伝導は電子性であると結論することができる。この結果は、従来、トルエンを含む炭化水素等に高エネルギーの放射線を照射した際に観測が報告されている 1cm<sup>2</sup>/Vs を超える高い移動度は自由電子に近いバリスチックな伝導を見ていると考えられ、エネルギー的に緩和し分子に束縛された電子の伝導は 10<sup>-4</sup>cm<sup>2</sup>/Vs 台の値をもつと考えられる。この値は種々の液晶相が示す移動度から見ても、極めて妥当な値である。

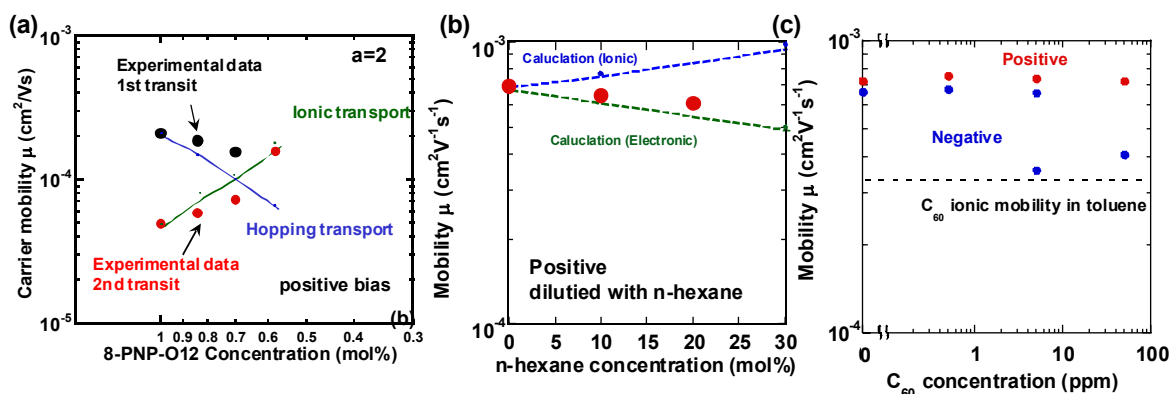


図 14 種々の物質の液体相における移動度の希釈効果

- (a) 希釈実験による 8-PNP-O12 の等方相の移動度の変化
- (b) n-Hexane による希釈実験によるトルエンの移動度の変化
- (c)  $C_{60}$  ドーピングによるトルエンの移動度の変化

#### 4. 2. 4 過渡電流波形のスペクトル解析によるトラップ準位の導出

Time Of Flight (TOF)法による過渡光電流は、走行中のキャリアの局在準位でのトラップやデトラップ過程、拡散等の過程を反映する。したがって、実験的に測定された過渡電流波形を解析することができれば、サンプル中での電荷輸送過程における電荷の拡散や捕獲などについて情報を得ることができる。過渡光電流波形の解析は、従来、キャリアの局在分布形状が既知、あるいは、仮定した上で、フィッティングによってトラップ準位やその分布に関する情報を得るという取り組みが行われており、全く未知の局在準位の分布を解析する手法は確立されていない。一般に用いられる解析手法は輸送準位の拡散方程式および複数の多重トラップ準位の連立微分方程式の(キャリア密度の)ラプラス変換解を求めて電流波形を求めるものであるが、もともと求めるべきトラップ分布形状が分からないために積分を解くことが出来ないという問題点があった。TOF 法による過渡電流波形のスペクトル解析をする際に、トラップ準位の周りでゾンマーフェルト展開することにより、形式的に積分が可能であることを見出し、電流波形から直接トラップ準位を明らかにする手法を開発することに成功した。本手法は原理的には液晶性有機半導体に限らず、あらゆる有機・無機半導体の電荷輸送に関して、TOF 測定より局在準位の情報を抽出することが可能である。この手法を液晶性有機半導体の一種である Phenylanthracene の誘導体 8-PNP-O12 の TOF 法による過渡光電流波形に適用し、電流波形をラプラス変換し、トラップ情報を含む関数  $A(s)$ を導出し、これをスペクトル解析することにより、図 15 に示すように、トラップ準位の分布を得ることができた。トラップ分布形状は標準偏差 50meV のガウス分布の tail と 70meV 付近に一準位があり、材料の合成段階で精製しきれなかった不純物の外因的トラップ準位と材料自身の持つキャリアの局在分布の準位分布の存在が明らかになった。

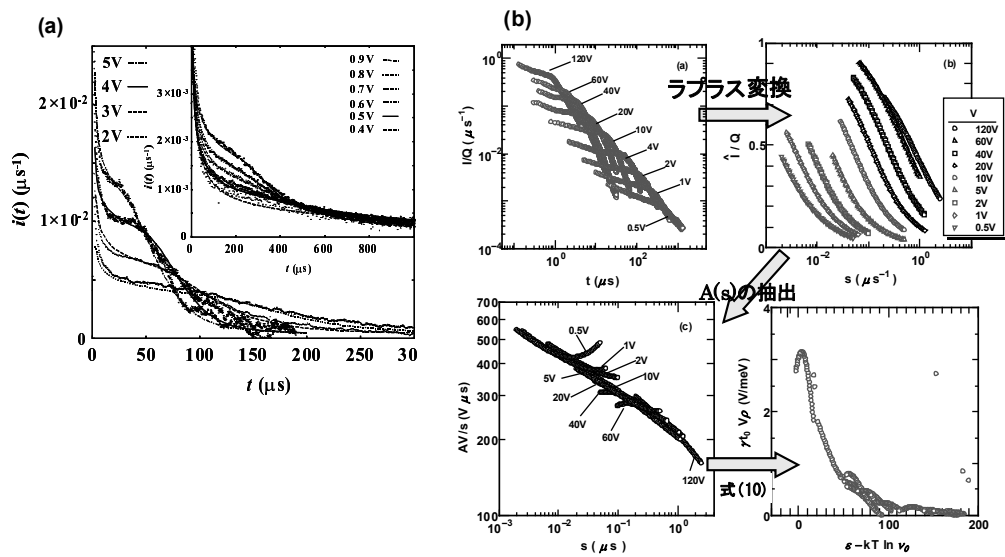
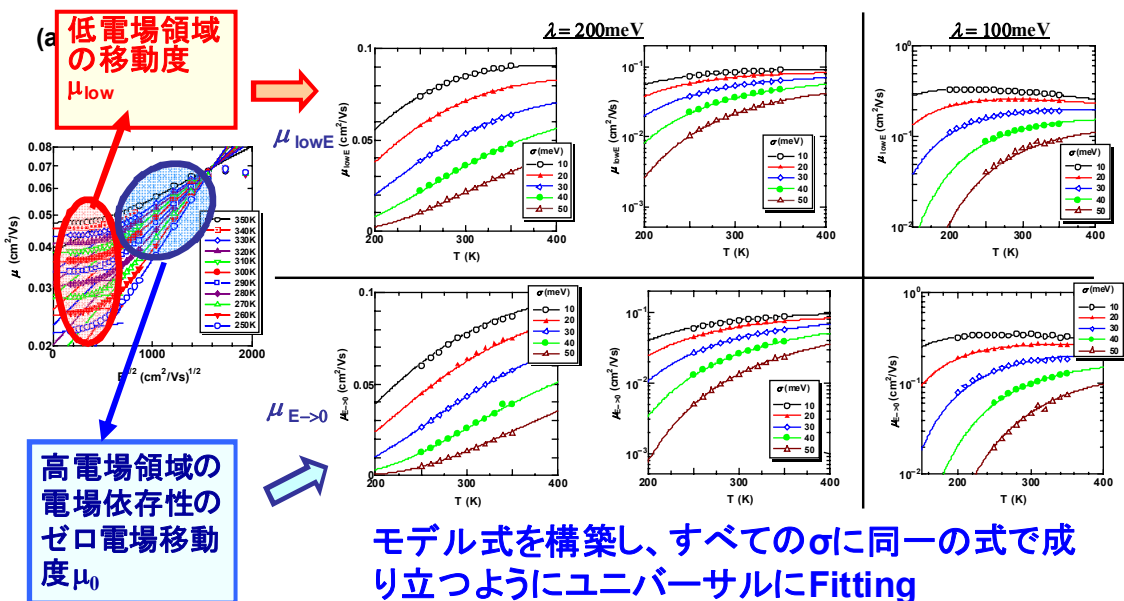


図 15 8-PNP-012 の過渡光電流波形。サンプル厚 5  $\mu\text{m}$  のときの電圧依存性  
 (a) 曲線はガウス型トラップを仮定した MTM 法によるフィッティング  
 (b) 8-PNP-012 の過渡光電流へのトラップ分布解析法適用

#### 4. 2. 5 Marcus 式を用いた電荷輸送モデル構築と電荷輸送特性の解明

液晶相における電荷輸送において、分子間の電荷移動速度を記述する Marcus 式を用いてミクロスコピックな分子間の電荷移動速度を記述し、ガウス型に分布した伝導準位を介した巨視的な電荷輸送をディスオーダーモデルで記述することにより、個々の分子の特質を反映した伝導モデルを構築した。このモデルをもとに、Marcus の速度式におけるトランスファー積分を固定し、スメクチック液晶の層構造を考慮した2次元での Monte Carlo シミュレーションを行い、図 16 に示すように、移動度の温度および電場依存性の挙動について検討した。



モデル式を構築し、すべての  $\sigma$  に同一の式で成り立つようにユニバーサルに Fitting

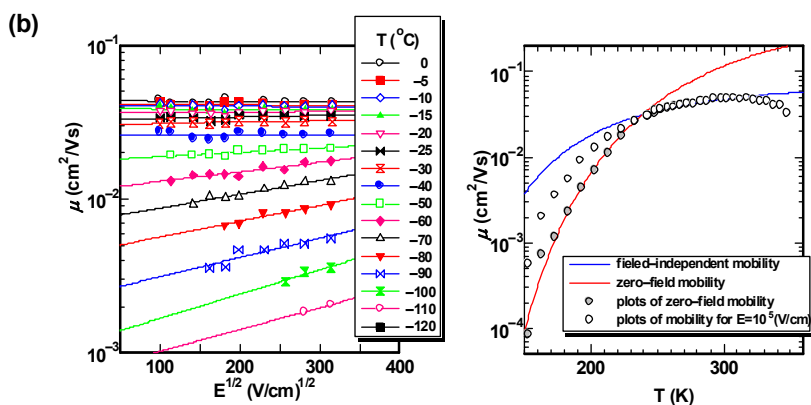


図 16 Marcus 式を導入したディスオーダーモデルの実行結果  
 (a) 8-PNP-4 の移動度の電場・温度依存性  
 (b) (2)式の適用により再現した 8-PNP-4 の移動度の温度依存性).

その結果、電場依存しない領域と電場依存の領域については電場を 0 に外挿した値を含めて、実験で得られた温度依存性をすべてのパラメータに対してユニバーサルに適合するモデル式を得ることができた。その結果が式3の表式である。ただし、電場依存しない領域で、 $b=1/4, c=0.62$ 、電場依存する領域で  $b=0.38, c=0.76$  である。

$$\mu = \mu_0 \left( \frac{J_{\text{eff}}}{\lambda} \right)^2 \left( \frac{\lambda}{k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{b\lambda}{k_B T} - \left( \frac{c\sigma}{k_B T} \right)^2 \right] \quad \text{式 3}$$

これはアモルファス有機半導体の電荷輸送機構をモデル化した Bässler の Gaussian Disorder Model に相当する。液晶相における分子配向の秩序性により  $\sigma$  が小さくなったため、 $\lambda$  と  $\sigma$  の2つの熱活性化ファクターを考慮する必要があり、それを取り入れたモデルとなっている。したがってこのモデルによって、アモルファスから結晶に至る様々な秩序相における電荷輸送特性を記述することが可能である。本モデル式の構築によって液晶相での移動度の温度・電場依存性がほとんどないことが、エネルギーの揺らぎが小さいためであることが改めて指摘される。また、実際に広い温度領域に渡って同一液晶相を示すいくつかの液晶性有機半導体においても本モデル式の適用に成功し、解析を可能にしている。さらに、別途、量子化学計算から得られる  $J_{\text{eff}}$ 、双極子によるディスオーダー、 $\sigma$  の見積もり値が本モデルの解析の値とほとんど一致したことから、量子化学計算・理論式を本モデルに代入し、材料の移動度特性が予測できることを示唆する。したがって本手法と量子化学計算を組み合わせることで材料設計の指針を与えることが出来ると考えられる。

#### 4. 2. 6 量子化学計算を用いた材料設計

Marcus の電荷移動の速度式のパラメータであるトランスファー積分や再配置エネルギーを量子化学計算から見積もり、個々の分子の特質を反映した電荷輸送特性を検討した。有効トランスファー積分  $J_{\text{eff}}$  は2量体での軌道の分裂幅で代用し、モデル分子骨格に対し見積もった。 $\lambda$  は芳香環を繋ぐ single bond での振れの効果が大きく、例えば、single bond を有する Phenylbenzothiazole 骨格の 12O-BTBT-O12(431meV) と縮環構造のみの Benzothienobenzothiophene 骨格の 12-BTBT-6(241meV)を比較すると、single bond の振れがあるために  $\lambda$  が大きくなるのに対し、同一のターフェニル骨格のものはフッ素の官能基の有無にかかわらずほぼ同一の  $\lambda$  の値をとることが分かった。

分子相互の位置配置が  $J_{\text{eff}}$  に与える影響を見積もるため、Dimethylbenzothienobenzothiophene (1-BTBT-1) をモデルとして、重心間距離を固定し、お互いの芳香環の角度を長軸周りに 10 度ずつ変化させて、それぞれの有効トランスファー積分  $J$  の大きさを計算した。図 17 に示すように、棒状液晶では分子は長軸周りに自由に回転する為、分子間距離が 5Å のところ

でも、ほとんど 0.1 から数十 meV のものまで様々な値をとり、 $J_{eff}$  は2分子の位置と、互いの芳香環の向きに強く依存することが分かった。2 分子間の電荷移動速度は基本的に低い  $J$  に律速されるが、凝集体全体として電荷輸送特性に与える効果を見積もるためには、凝集体としての  $J$  の分布を知る必要があるが、材料ごとに  $J$  の分布形状が異なるため、材料ごとに  $J$  を計算して、この  $J$  の分布がどのように伝導に影響を与えるかを評価する必要がある。原理的には、このように量子化学計算によって見積もった  $J$ 、 $J_{eff}$  を用いて前述の電荷輸送式から材料ごとの液晶相における移動度を予測することは可能である。

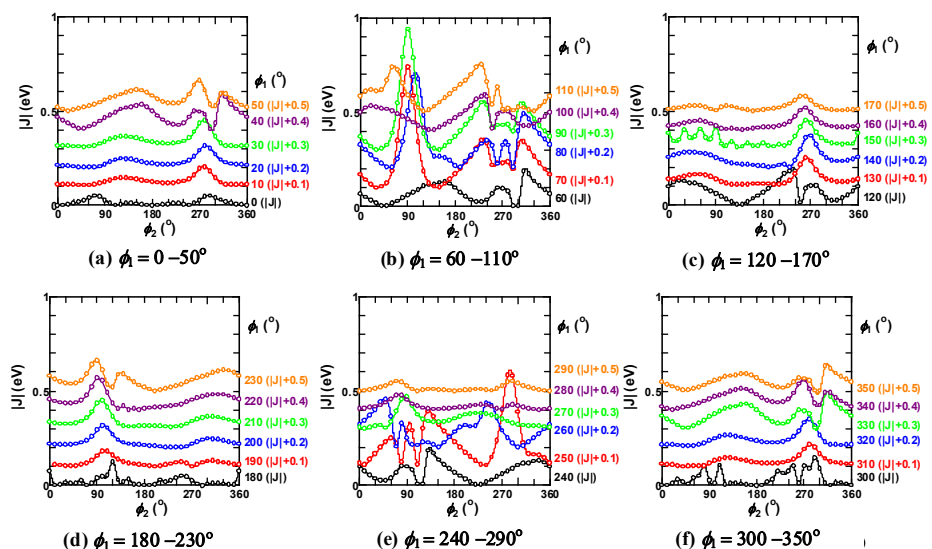


図 17 分子間距離 5Å の時の BTBT の有効トランスファー積分の絶対値  $|J|$  の芳香環角度依存性。2 分子のうち 1 分子の角度  $\phi_1$  に対するもう位置分子の角度  $\phi_2$  依存性を示す。グラフの見易さの為 0.1eV ずつずらしてある。

一方、有機 FET などへの応用が期待される液晶物質の多結晶薄膜の移動度については図 15 に示したように、 $J_{eff}$  は隣接する分子の相対的な位置配置により大きく変わることから明らかなように、結晶相における分子の配置を正確に予測することができなければ、その移動度を見積もることはできないと判断される。しかしながら、現在の結晶化学の状況は結晶における分子配置の正確な予測を行うには十分なレベルには到達しておらず、現実には、高移動度の結晶材料を設計すると言っても、分子の化学構造を選択するのみで、後は、合成して、実際にその特性を評価する試行錯誤にたよざるを得ないというのが現実で、つまり、移動度の高い物質の理由は説明できるが、移動度の高い物質を設計することはできないというのが実情と言わざるを得ない。

#### 4. 3 デバイス応用技術の開発

液晶性有機半導体のデバイス応用を実現するため不可欠なデバイスを構成するための要素技術、材料の製膜やパターニング技術の開拓を行った。さらには、本研究を通じて開発した材料、デバイス要素技術、プロセス技術を用いて、デバイスの試作を通じて、本成果の有効性を実証した。

##### 4. 3. 1 デバイス要素技術の開拓

液晶物質を有機半導体として用いる場合、考えなければならない問題にバルク伝導度と電極界面の電気特性の制御がある。高度に精製した液晶物質は、基本的に、一般の有機半導体材料と同様、熱平衡条件下における電荷密度は極めて小さいため、伝導度を制御するためには何らかのドーピング手法の開拓と電極界面での電荷注入手法の開拓が必要となる。そこで、この観点から基本的な要素技術として、ドーピング技術、電極・液晶界面における電荷注入の制御技術の開拓に取り組んだ。

有機物のドーピングにおいても、無機物と同様、不純物のドーピングによって電荷密度を増加させた場合、ドーパンによる電荷輸送特性の阻害は免れない。そこで、Sm 相に見られる  $\pi$ -電子系からなるコア部が凝集した電荷輸送部分とアルキル鎖が凝集した絶縁部がナノスケールでの相分離構造を有していることに着目し、この特徴的な構造によってもたらされる不純物分子の偏析を利用して、ドーピング部位と電荷の蓄積部位を空間的に分離したドーピング手法の可能性を検討した。ドーパントには Polyaniline を選び、液晶材料は Polyaniline の HOMO レベル(5.3eV)よりも浅い位置に HOMO レベルを有する Terthiophene 液晶 8-TTP-8(5.16eV)と比較のために、2-Phenylanthracene 液晶 8-PNP-O12(5.6eV)をモデル材料として用いた。Polyaniline を 0.01wt%から 1wt%液晶材料に混合したサンプルを用いて、正孔の移動度を確認したところ、両液晶ともドーピングをしてもほとんど変化が見られず、ドーパントが電荷輸送を妨げていないことを確認できた。Polyaniline がエネルギーレベル的にトラップとなると想定される 2-Phenylanthracene 液晶に対しても移動度に影響を与えないことから、ドーパされた Polyaniline はコア部が凝集した領域に存在しないことが示唆される。Polyaniline のドーピング濃度が増加するに従い Terthiophene 液晶では導電率が桁で増加していることが確認されるが、2-Phenylanthracene 液晶に対しては、導電率の増加が見られなかった。これは、HOMO レベルの浅い Terthiophene 液晶では Polyaniline から電荷移動可能で、HOMO レベルが 0.3eV 深い位置にある 2-Phenylanthracene 液晶の伝導レベルへは、測定温度領域の熱励起では電荷移動が起こりにくいためと考えられる。この結果は、後述するように、有機 FET におけるコンタクト抵抗の低減の手法として、デバイス応用における有効性を確認した。

デバイスの実現に必要な電極/液晶界面における電荷注入の促進を図る二つの手法を開拓した。一つは強誘電性液晶の利用である。強誘電性液晶物質が示す強誘電性と電荷輸送特性を利用して、分極により液晶/電極界面に形成される局所電場を利用した電荷注入特性の向上を図る試みとして、強誘電性液晶物質である、FLC-TPPF をモデル系に選び、その電流-電圧特性を検討した。分子の短軸方向に大きな分極を持つ強誘電性液晶は、図 18 示すように、外部電界の増加に伴って分極が起こると、電流値は大きく増大することが見出された。セル厚を変えて、同様に電流の電界依存性を測定した結果、セル厚が  $2\mu\text{m}$  以下の液晶配向が基板表面で安定化されたセルにおいても、分子配向がバルクで律速される厚いセルにおいても、印加された電界によって分極が起こると、電流が空間電荷制限電流に従う大きな電流が観測される。

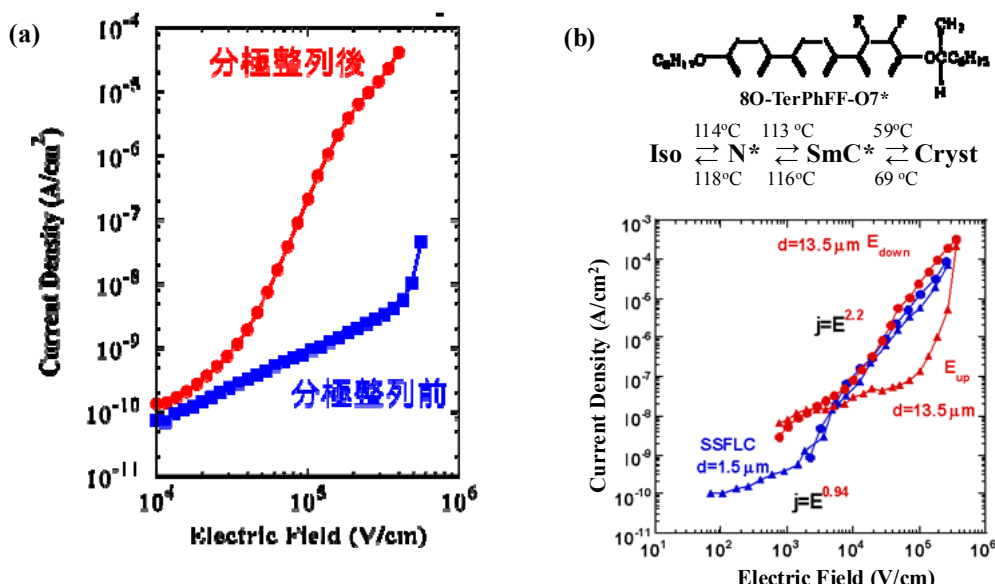


図 18 強誘電性液晶の化学構造と電気特性と  
 (a)分極前後における電流-電圧特性  
 (b)セル厚の異なるセルにおける昇圧および降圧過程における電流-電圧特性。

これは分極が揃うことで有機物/金属界面のエネルギー障壁が低減されたことを示しており、期待通りの結果である。コア構造が同じで強誘電性を発現しない非光学活性であるラセミ体で同様の測定をすると電流値の上昇は見られないことから、強誘電性が注入改善に関わっていることが実証された。この分極を利用した電荷注入の促進は新しい現象であり、有機 EL 素子などにおける新しい原理に基づく電荷注入の促進法として応用が期待され、後述するように、有機 EL 素子への適用によりその有効性を実証した。

二つ目は OH 基付与による電荷注入改善である。前述のように、アルキル側鎖部末端を OH 基で修飾した液晶物質において、見出された電極/液晶界面での電荷注入の向上は、 $\mu\text{m}$  オーダの厚膜ながら mA オーダーの電流密度を達成できた。結晶相での良好な特性は、不純物のイオン電流や電極との反応による電流の可能性を排除しバルクへの確かな電荷注入を裏付けると同時に、一般に電荷輸送パスを断絶する多結晶化に伴う結晶粒界等のトラップの効果を排除するほどの効率的な電荷注入が実現できていることを示唆している。この電荷注入改善は OH 基を側鎖アルキル末端位に持つ他の材料でもコア骨格に依存せず共通して見受けられることから、OH 基付与は液晶材料の HOMO-LUMO 準位制御に依らない新たな電荷注入改善法と位置づけることができる。また、OH 基の電荷注入改善は電極に依らず普遍的なもので、その効果はほぼ電極の仕事関数に依存した特性を示すこと、また、電荷注入改善が主に陽極側で起こっていることが明らかとなっており、電極/液晶界面準位密度の増加、電界の界面での局所的な電界集中等の機構が想定される。

#### 4. 3. 2 プロセス技術の開拓

次に、デバイス作製を行うために必要な材料作製技術、パターンニング技術の開拓を行った結果を述べる。まずはじめは液晶相を活用した分子配向の制御技術である。アモルファス材料と異なり、液晶や結晶などの分子配向をもつ有機半導体材料においては、その特性を活用するためにはデバイスの電極配置に対して電流の流れ易い方向へ材料の分子配向を制御する必要がある。液晶材料は基板表面との相互作用を利用することにより、特に、低次の液晶相においては配向を容易に制御することができる。そこで、移動度が高く実用性がある高次の液晶相や結晶薄膜の分子配向を低次の液晶相を利用して、分子配向の制御性を検討した。モデル物質には代表的な円盤液晶材料であるトリフェニレン誘導体(HHTT)と棒状液晶材料であるターチオフェン誘導体(8-TTP-8)をモデル材料として用いた。2 つのガラス基板で挟んだサンドイッチセル内の薄膜は円盤状、棒状液晶材料ともに、低次の液晶相(Colh と SmC 相)では容易に水平配向させることが可能であった。その後、温度を変化させて、高次の液晶相やさらに結晶相まで相転移させても分子の水平配向は保持できていることが偏光顕微鏡の観察結果から確認できた。この結晶薄膜の広角度側の XRD では分子間の  $\pi$ - $\pi$  スタッキングに対応した  $25^\circ$  付近のピークのみが見られ、図 19 に示すように円盤状分子および棒状分子が基板に対して分子が水平に配向していることが確認できた。一方、片側が空気界面となる配置では低次の液晶相では分子が垂直に配向しやすい。このような垂直配向したサンプルをそのまま高次の液晶相や結晶相に相転移させると、分子が配向を変えないで垂直に配向したままで相転移していることが偏光顕微鏡観察から示唆された。実際、結晶薄膜の XRD 観察結果では低角度の  $3^\circ$  から  $5^\circ$  付近のみの 1 つのピークが観測され、基板に対して分子が垂直に配向している状態が保持できていることが確認できた。さらに、薄膜形成後に上に金属薄膜や有機膜を形成し、液晶相へ転移させることにより、垂直配向から容易に水平配向に変化させることも確認できた。このように液晶物質においては配向制御が可能な液晶相を介して結晶相における分子配向の制御が可能なることから、非液晶性物質では困難な分子配向が容易に実現できるという大きな特徴を見出した。特に、棒状液晶材料においては、基板上に溶液プロセスにより液晶薄膜を形成し、その後、結晶化させることにより、液晶相で形成された垂直配向が結晶薄膜においても保持されることから、多結晶薄膜の電界効果トランジスタ(FET)への応用が期待できる有望な材料となりうることが分かった。このように、液晶性有機半導体は FET などの横型デバイスから有機 EL や有機太陽電池などの縦型デバイスまで、さまざまなデバイスに応用可能な材料であると指摘される。

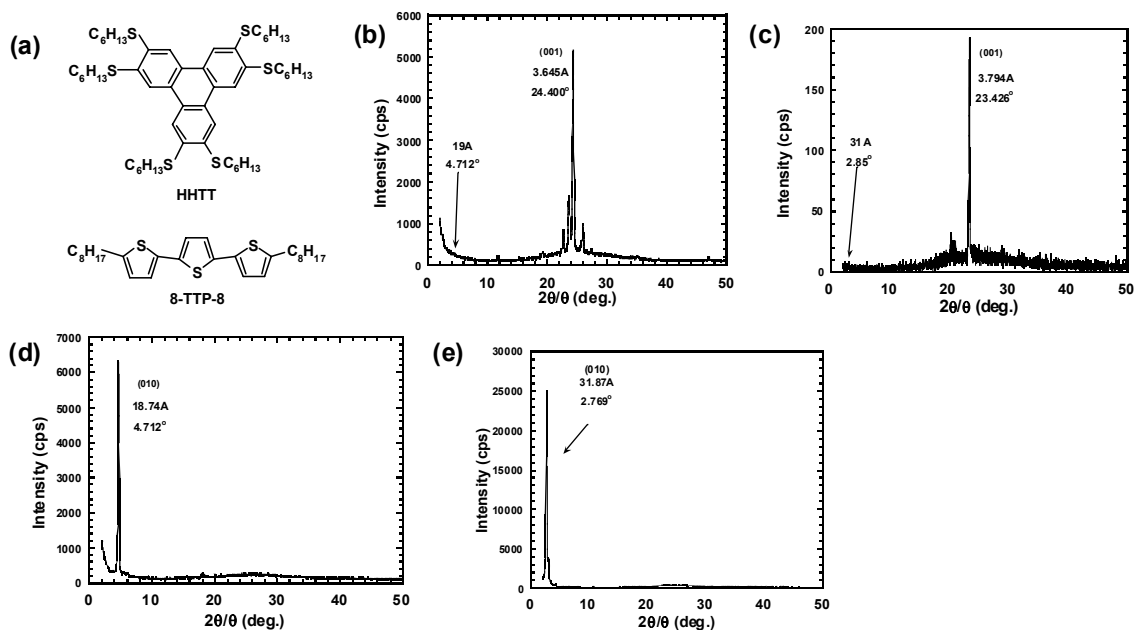


図 19 円盤状、棒状液晶物質の配向制御

- (a) 実験に用いた円盤状 (HHTT)、および、棒状液晶物質 (8-TTP-8)
- (b) サンドイッチセルを用いた作製した多結晶薄膜、HHTT の X 線回折パターン
- (c) サンドイッチセルを用いた作製した多結晶薄膜、8-TTP-8 の X 線回折パターン
- (d) 片側空気界面状態で作製した多結晶薄膜、HHTT の X 線回折パターン
- (e) 片側空気界面状態で作製した多結晶薄膜、8-TTP-8 の X 線回折パターン

次は、液晶相を利用した溶液プロセスによる均一な多結晶薄膜の作製を可能にする技術の開拓である。アルキル鎖で置換した可溶性の低分子結晶材料の多くは有機溶媒に対する高い溶解度を示すことから、溶液プロセスに適用可能な FET 材料として注目されている。しかし、低分子の結晶材料を溶液プロセスにより製膜する場合、溶媒の蒸発に伴って再結晶化が起こるため均一な薄膜を作製することができないという問題点がある。液晶は液晶温度領域では液晶相を形成し、溶液プロセスにより製膜を行った場合においても、再結晶は起こらないため、容易に均一な液晶薄膜を作製することができる。これを利用して、プロセス可能な温度領域において液晶相を示す液晶物質を液晶相温度域で製膜した後に、結晶化させることにより、均一な結晶薄膜の作製ができるものと期待できる。そこで、液晶性のターチオフェン誘導体とジアルキルベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT) 誘導体をモデル材料として、液晶相温度領域でのスピコート法による薄膜形成を検討した。図 20 に示すように、ターチオフェン液晶 (8-TTP-8) を結晶、液体相温度でスピコートして製膜すると、両者とも基板全体を覆うような結晶薄膜にはならず、不均一な結晶が凝集したものになる。これに対し、液晶相温度で製膜すると均一な液晶薄膜が形成され、それを室温に冷却すると均一な多結晶薄膜が容易に作製できることを見出した。さらにこの多結晶薄膜では、大きな面積にわたり、巨視的に均一に薄膜を形成できるばかりでなく、AFM による表面モフォロジーの観察では分子ステップが観測されるほど微視的にも分子オーダーで平滑な、真空蒸着法により作製した多結晶膜に匹敵する高品質な膜であることが分かった。これらの特質は液晶性に由来し、非液晶性物質では実現できない特性である。液晶物質の多結晶薄膜を有機半導体としてデバイス等へ応用する場合、液晶物質が示す液晶性は薄膜作製プロセスに有効に活用できることを示している。



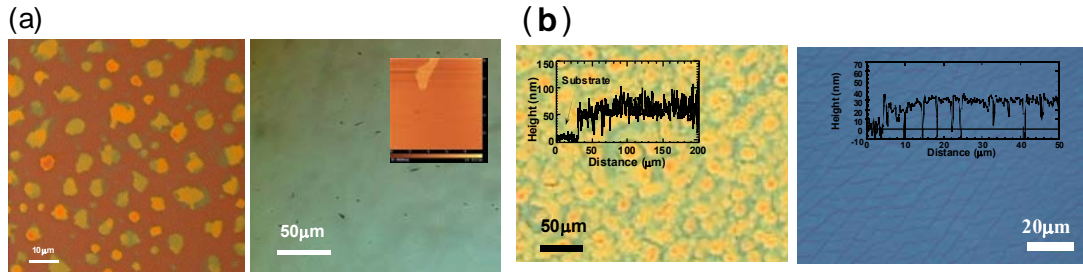
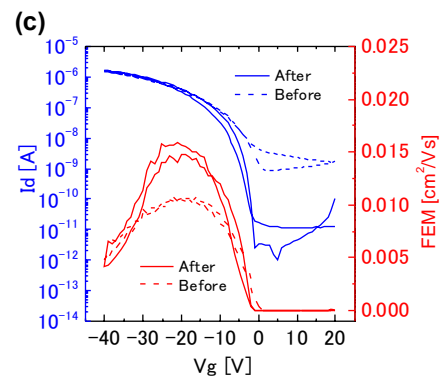
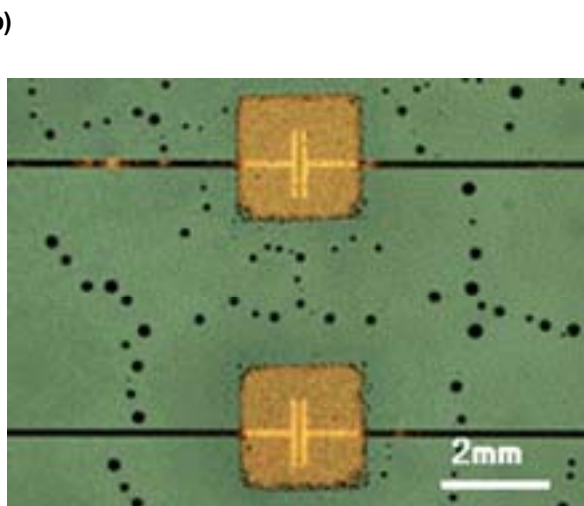
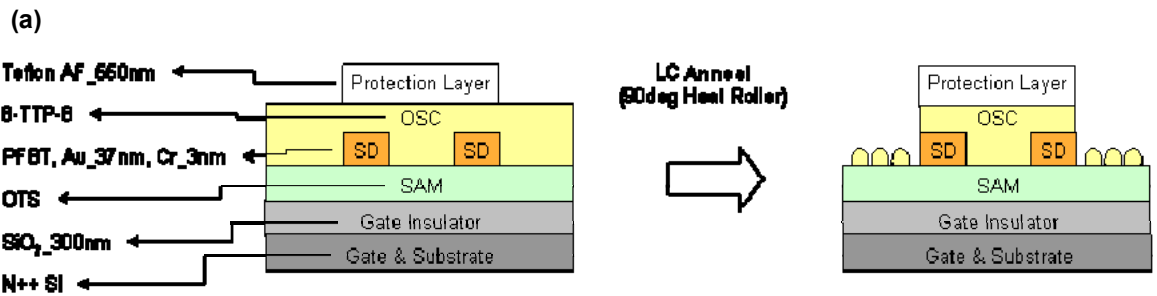


図 20 棒状液晶物質 8-TTP-8 および 10-BTBT-10 の室温 (左) および、液晶温度 (右) で溶液からスピコートして作製した多結晶薄膜の偏光顕微鏡写真と AFM 像、および、共焦点レーザ顕微鏡により観測した多結晶膜の表面モフォロジー、(a)8-TTP-8, (b)10-BTBT-10

実際に、有機半導体をデバイスに応用するためには、デバイス構造に応じた有機半導体材料の微細なパターニングが必須であるが、高分子有機半導体と比べ、塗工適性が低い低分子有機半導体材料では有効なパターニング法は確立されていない。これまでに撥水隔壁等と組み合わせたインクジェット法による低分子有機半導体材料のパターニングが報告されているが、結晶性の制御が困難であり、特性のバラツキが大きく、実用性に欠けるといった問題点が指摘されている。そこで、液晶物質の示す特質を活用して、液晶物質の新規なパターニング技術を検討した。その結果、次に示すような 3 つの新たなパターニング手法を開発した。これらのパターニング手法は、FET アレーを作製した際、不要な非素子部の有機半導体を選択的に一括して除去し、各素子を分離することにより、OFF 電流の低減に利用できる。

まず、一つ目は、低次液晶相における液晶物質の流動性に着目し、保護層形成とアニール処理を組み合わせることで、簡便にパターニングする方法である。図 21 に示すように、Octadecyltrimethoxysilane(OTS) 処理を施した Si/SiO<sub>2</sub>、ソース-ドレイン電極(Au/Cr)、Dialkylterthiophene 誘導体(8-TTP-8)からなるボトムゲートボトムコンタクト型の FET 素子のチャネル領域上に配置されるように、フッ素系ポリマーにより、保護層を形成した後に、8-TTP-8 が液晶相を呈する温度にてアニール処理を施し、保護層によって覆われていない領域の 8-TTP-8 を凝集させた。



ID : Before LC Anneal	ID : After LC Anneal
FEM = 0.0106cm <sup>2</sup> /Vs	FEM = 0.0146cm <sup>2</sup> /Vs
Vth = -1.71V	Vth = -4.10V
Vsd = -40V	Vsd = -40V

図 21 低次液晶相アニール処理によるパターンニング

- (a) プロセスの概念図とボトムゲートボトムコンタクト型 FET の素子構造
- (b) パターンニングを行った素子の顕微鏡像
- (c) 作製した FET のパターンニング前後の FET 特性

図 21 に SmC 相でのアニール処理によるパターンニング結果を示す。8-TTP-8 は幅広い温度範囲にて等方相、液晶相(SmC、SmF、SmG)、結晶相を示すものの、低次の液晶相である SmC 相を呈する温度範囲でのみ、良好なパターンニングが実現された。これは等方相では 8-TTP-8 の粘度が低下しすぎるため薄膜を保持できず、また結晶相、高次の液晶相状態では、逆に 8-TTP-8 の粘度が高く、自身で凝集するための流動性が不足したためであると考えられる。図 21 (c) に 8-TTP-8 のパターンニング前後の TFT 特性を示す。パターンニング前と比べ、パターンニング後の特性はアニール効果により、移動度、On 電流共に向上しており、且つ Off 電流のみが大幅に抑制されていることが分かる。

二つ目は、液晶物質の各相における接着力の違いに着目した手法で、図 22 (a)に示すように親疎水パターンが形成された転写版を用いて不要な部分を転写・除去するパターンニング手法である。OTS 処理を施した Si/SiO<sub>2</sub>、ソース・ドレイン電極(Au/Cr)、モデル液晶物質として Dialkylterthiophene 誘導体(8-TTP-8)からなるボトムゲートボトムコンタクト型の FET 素子を形成した後、親疎水パターンの疎水部が素子のチャンネル領域上に配置されるように転写版を積層し、8-TTP-8 が液晶相を呈する温度にて貼り合わせることで、チャンネル領域以外に存在する 8-TTP-8 を転写版の親水部に熱転写させた。図 22(b)に SmC 相での転写パターンニング結果を示す。8-TTP-8 は幅広い温度範囲にて等方相、液晶相(SmC、SmF、SmG)、結晶相を示すものの、低次の液晶相である SmC 相でのみ良好な転写パターンを与えた。これは等方相では 8-TTP-8 の粘度が低下しすぎるため薄膜を保持できず、また結晶相、高次の液晶相状態では、逆に 8-TTP-8 の粘度が高く、流動性が不足したため、素子表面から転写版への追従性が不十分であったためと考えられる。

(c)に 8-TTP-8 の転写パターンニング前後の TFT 特性を示す。パターンニング前と比べ、パターンニング後の特性は移動度、On 電流共に劣化なく維持され、Off 電流のみが大幅に抑制されていることから、本手法は低分子の液晶性有機半導体材料のパターンニング方法として大変有望であることが示唆される。

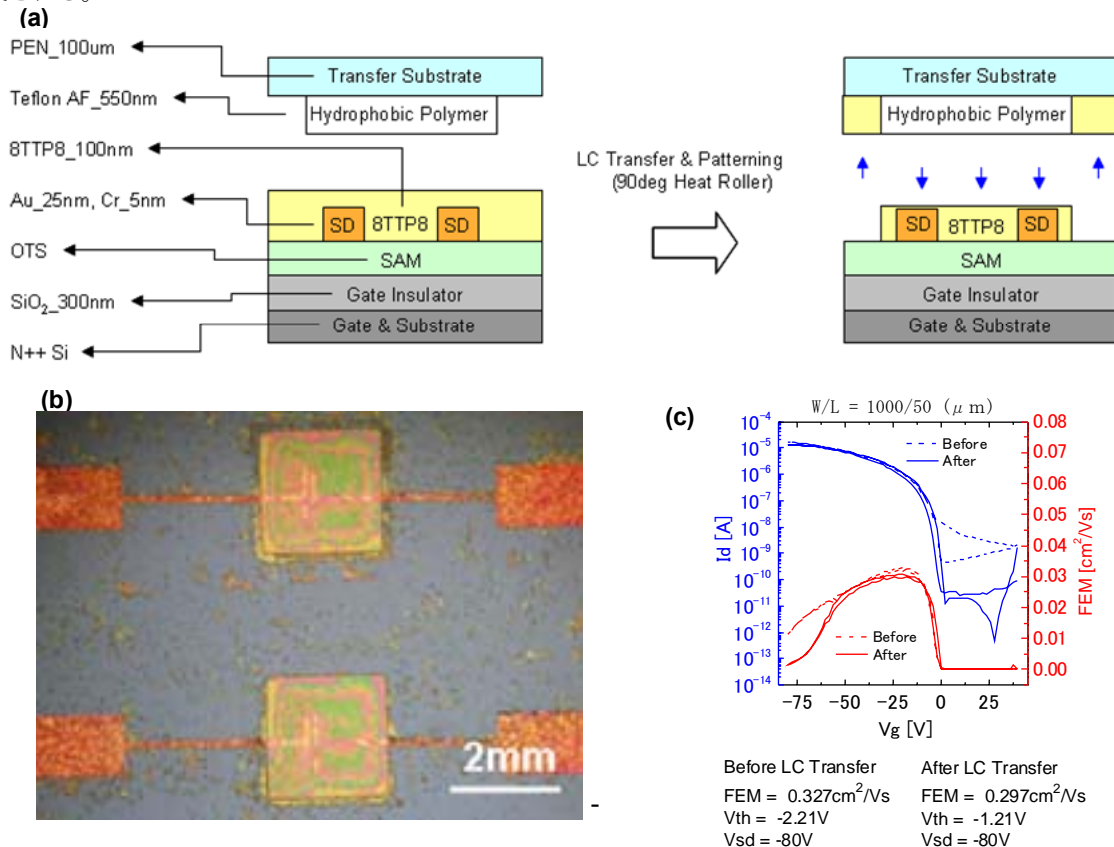


図 22 親疎水パターンによる転写

(a) 概念図

(b) パターニング後のボトムゲートボトムコンタクト型素子の顕微鏡像

(c) パターニング前後の TFT 特性.

三つ目は、高次の液晶相における熱安定性と接着性を利用した凹版によるパターンニング技術である。ここでは、ジアルキルテチオフェン誘導体 (8-TTP-8) をモデル物質に用いて、OTS 処理した Si/SiO<sub>2</sub> 上にソース・ドレイン電極(Au/PFBT)、液晶性有機半導体層(8-TTP-8)を形成し、凹版(PDMS)を加熱しながら押し当て、版の凸部に不要部分を転写することによりパターンニングを行った。図 23 (b)に結晶相、高次液晶相、低次液晶相に相当する温度に凹版を加熱し、8-TTP-8 に押し当てたときのパターンを示した。室温(結晶相)では 8-TTP-8 が基板全面に残っているが、高次の液晶相を示す 60°C(SmG)に加熱することで、凹版の凸部に押し当てた部分の 8-TTP-8 が除去され、図 21(b)に示すように、最小 20 μm<sup>2</sup>の微細なパターンニングを実現した。さらに、低次の液晶相を示す 85°C(SmF)に加熱すると、押し当てた部分の 8-TTP-8 は除去されるものの、パターンの収縮のため、微細なパターンニングは困難であった。また、有機半導体層に液晶性を示さない Tips-Pentacene を用いた場合は凹版を 100°Cに加熱しても押し当てた部分に半導体材料の残渣が見られた。これらの結果から、液晶相温度以上に加熱した凹版を液晶性有機半導体押し当てることで、押し当てた部分の有機半導体が加熱により流動性が生じ、凹版と基板の表面エネルギー差によって、凹版に転写されたものと考えられる。低次の液晶相や等方相ではまた、流動性が大きすぎるため、PDMS と触れていない部分に凝集が起こり、パターンの変形が見られることから、適度な流動性を有する高次の液晶相の利用が本手法に最も適していると判断される。図 23(c)に本手法による 8-TTP-8 のパターンニング前後の TFT 特性を示す。パターンニング後もパターンニング前の移動度を維持しており、特性劣化の無いパターンニング手法を開発できた。

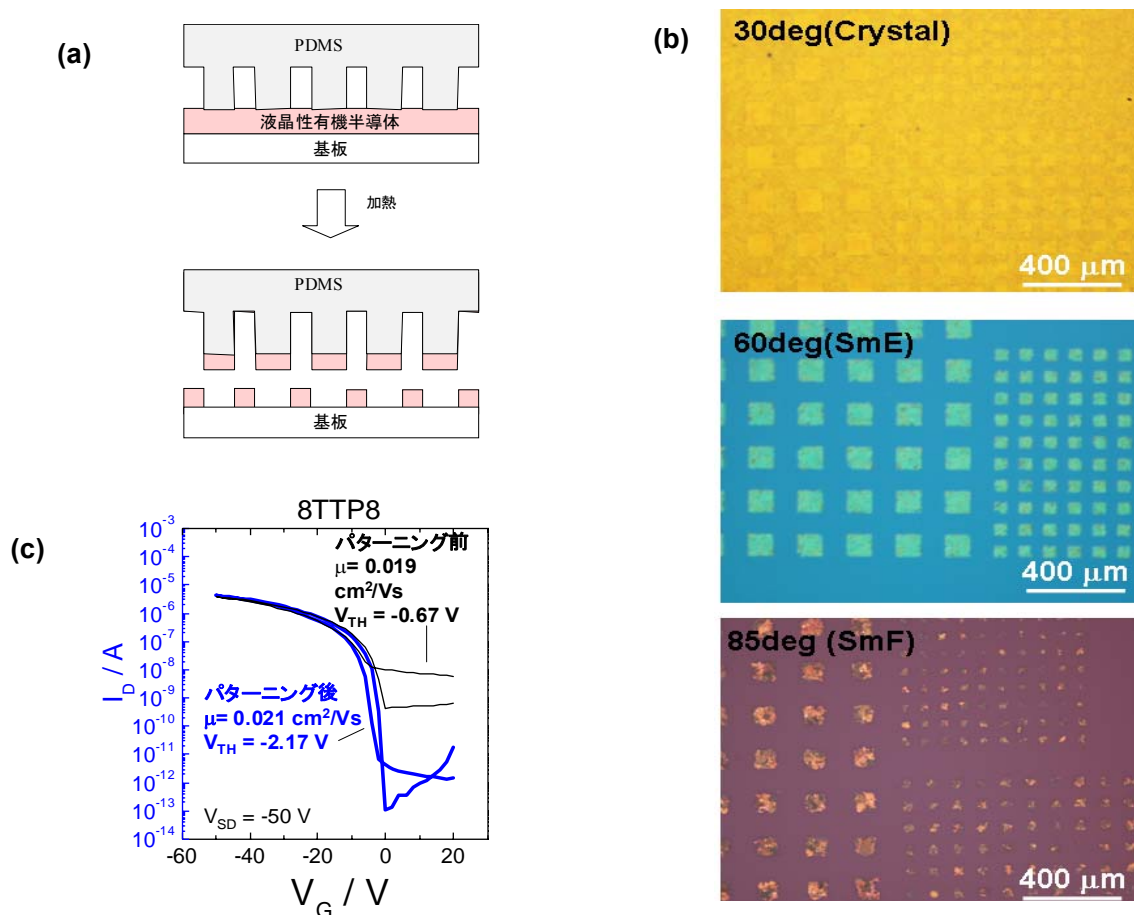


図 23 版を用いたパターンニング

- (a) プロセスの概念図
- (b) 凹版を用いた 8-TTP-8 各液晶相でパターンニングした際の形成されたパターン
- (c) パターンニング前後の TFT 特性.

#### 4. 4 デバイスの試作

本研究を通じて得られた成果の有効性を検証するため、本研究により開発した液晶物質、デバイス要素技術、プロセス技術を用いて、有機トランジスタ、有機 EL 素子の試作を行い、その特性評価を行った。また、液晶性有機半導体の新たなデバイス応用の可能性を探るため、液晶物質を用いた有機太陽電池を試作し、特性を評価した。

##### 4. 4. 1. 有機 FET の試作

本研究で開発した液晶相温度におけるスピコート法を用いて、モデル物質として、ジオクチルターチオフェン (8-TTP-8) と高い移動度が報告されている可溶性有機 FET 材料であるジデシルベンゾチエノベンゾチオフェン (10-BTBT-10) を用いて、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上に、50nm 厚の多結晶薄膜を形成後、金電極を蒸着し、ボトムゲートトップコンタクト型の FET を作製した。それぞれの飽和領域の伝達特性を調べた結果を図 24 に示す。8-TTP-8 の場合、室温でスピコートして作製した多結晶膜では結晶粒の析出が見られ、不均一で移動度も  $10^{-3}\text{cm}^2/\text{Vs}$  程度と小さい。一方、液晶相で塗布した薄膜は膜全体にわたり均一で、ON 電流が大きく、その伝達特性から FET 移動度は  $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$  の高い移動度を示し、素子間の移動度のばらつきも小さい。また、液体相で製膜した膜も結晶相と同様、移動度は  $10^{-3}\text{cm}^2/\text{Vs}$  以下で、膜が不均一なため素子のばらつきも大きい。10-BTBT-10 を用いて作製した FET においても同様な結果が得られ、液晶相である  $100^\circ\text{C}$  でスピコートして得た多結晶薄膜を用いた FET は、室温でスピコートして作製した多結晶膜に比べ 6 倍ほど大きな、 $3\text{cm}^2/\text{Vs}$  の移動度を示した。この値は同物質を真空蒸着膜で作製した多結晶膜を用いて作製した FET の示す移動度と同程度である。液晶相薄膜を前駆体として用いる薄膜形成プロセスはモフォロジー、およびデバイス特性においても、液晶物質によらず、高品質な特性を与えることが明らかになった。

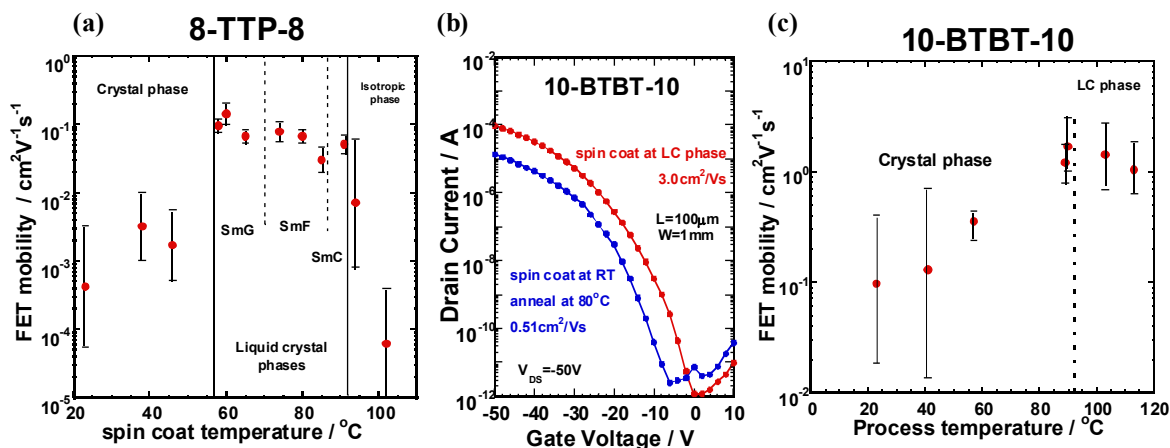


図 24 棒状液晶物質 8-TTP-8 および 10-BTBT-10 を用いて異なるスピコート温度において作製した多結晶薄膜を用いて作製した FET の特性

- (a) スピコート温度と 8-TTP-8 を用いて作製した FET の移動度
- (b) 10-BTBT-10 を用いて作製した FET の伝達特性
- (c) スピコート温度と 10-BTBT-10 を用いて作製した FET の移動度

前述のチャージドーピングの手法を用いて、8-TTP-8 を用いた FET におけるコンタクト抵抗の低減を検討した。ターチオフェン液晶 (8-TTP-8) に Polyaniline を 100ppm (wt/wt) ドープし、接触抵抗の低減を検討した。作製した FET 特性は、Polyaniline の有無により、図 25 示すように、伝

達特性のサブスレッシュホールドスイングが 1.7 から 0.9V/decade に改善し、FET 移動度も 0.14 から 0.20cm<sup>2</sup>/Vs と向上した。これは、トランスファラインメソッドにより評価した電極/半導体材料間のコンタクト抵抗がドーピングしていないサンプルでは低ゲート電圧・20V で 100kΩcm と大きな値を示すのに対して、ドーピングしたサンプルでは 10kΩcm と 1 桁小さく、コンタクト抵抗が低減したことに由来していると考えられる。ドーピングにより、高移動度を保持しつつ、コンタクト抵抗低減を実現できる点は、マイクロ相分離構造を利用した本ドーピング技術の優位性を示している。これは、無機半導体材料における 2 次元電子ガスを利用した高速電子トランジスタ(HEMT)と同様の構造を有機半導体材料で実現できていることが示唆される。

材料設計において本研究で提案した分子設計の基本的な考え方に基づいて設計された高次スメクチック相を発現する液晶物質は、多結晶薄膜として有機 FET 等へのデバイス応用した場合、非液晶性物質の多結晶薄膜に比較して、①有機溶媒に対する高い溶解度(溶液プロセスへの適合性)、②液晶相を前駆体として利用した多結晶薄膜の高品質化(均一性と平坦性に加えて、結晶相への転移に伴うクラックの抑制)、③薄膜の耐熱性(液晶相へ転移した際の薄膜形状の保持)、④降温、昇温過程における液晶転移温度と結晶転移度のヒステリシスによる多結晶薄膜の作製プロセスの低温化と多結晶薄膜の耐熱性の向上などのメリットがある。実際に、本研究で得られた成果をデバイスの試作を通じて、この優位性を実証するため、有機 FET への応用を目指して設計した高次スメクチック(SmE)相を示す新規 BTBT 誘導体(Ph-BTBT-10)を設計、合成した。この材料を用いて、液晶温度におけるスピコート法により SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に多結晶薄膜を作製し、真空蒸着法によりソース、ドレイン電極を形成し、ボトムゲートトップコンタクト型の FET を試作した。図 26(a) および(b)は FET 特性である。移動度は溶液プロセスにより作製にも関わらず、極めて高い移動度を示し、30 個の FET の平均値は 3.3±0.7cm<sup>2</sup>/Vs で、最高値は 5.7cm<sup>2</sup>/Vs まで達した。図 26(c)は、各温度で 5 分の熱ストレスを与えた後の FET 特性を評価した結果である。高次の液晶相を発現しない 10-BTBT-10 の多結晶薄膜で作製した FET では 100℃を超える温度では素子が破壊され、FET 動作が損なわれるのに対し、高次のスメクチック相である SmE 相を発現する Ph-BTBT-10 では 140℃を超える温度においても 3cm<sup>2</sup>/Vs を超える移動度を保ち、少なくとも 170℃の熱ストレスを与えても素子は動作し、移動度は 1cm<sup>2</sup>/Vs を超える高い耐熱性を示すという実用性に優れた特性を示すことが明らかとなった。

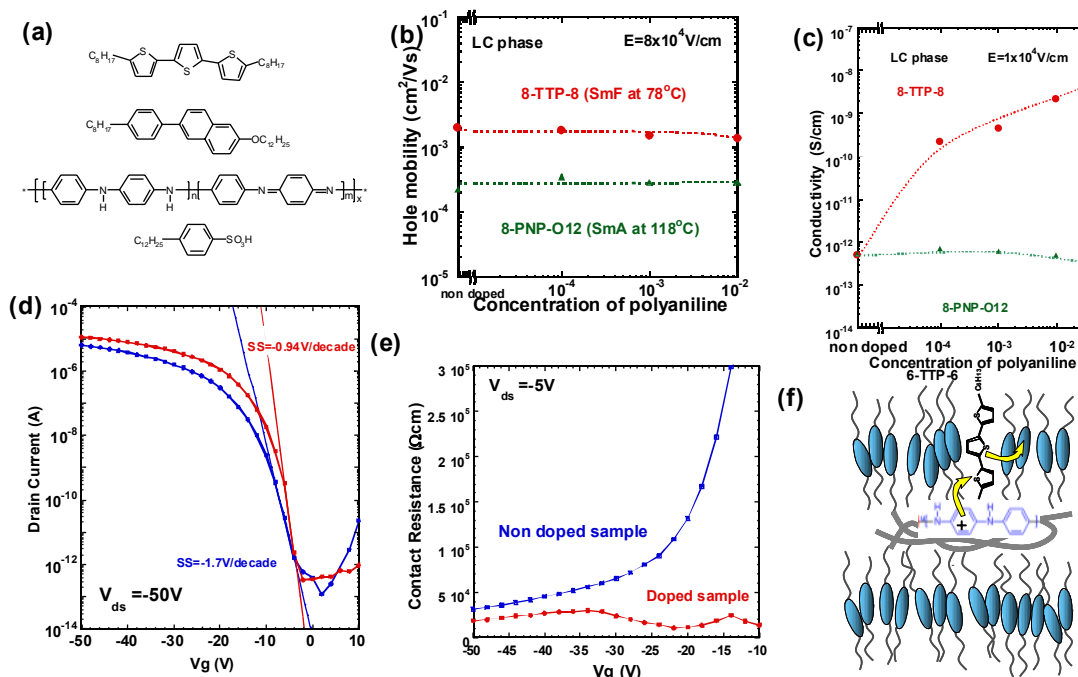


図 25 8-TTP-8、8-PNP-O12、Polyaniline 分子構造 (a)、ドーピングによる移動度の変化 (b)、ドーピングによる導電率の変化 (c)、ドーピング有無によるトランジスタの伝達特性の変化 (d)、ドーピングの有無によるトランジスタのコンタクト抵抗の変化 (e)、マイクロ相分離構造のイメージ図 (f)。

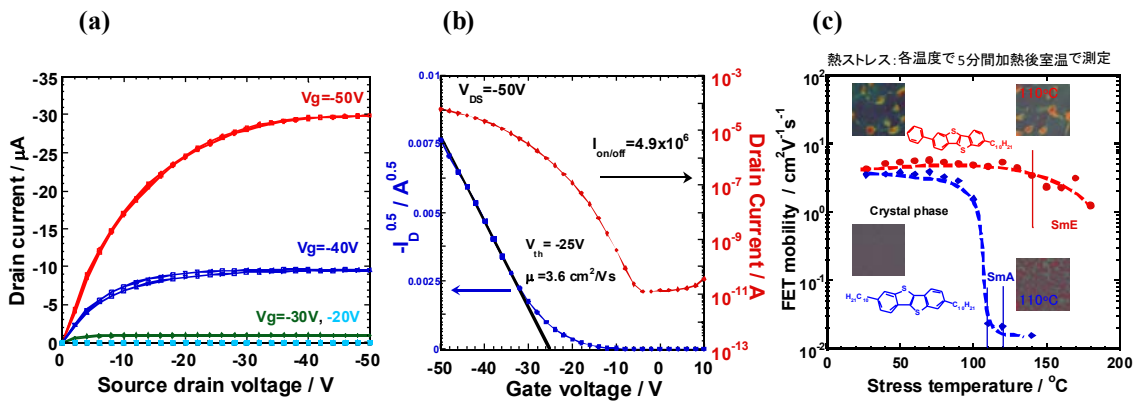


図 26 Ph-BTBT-10 を 110°C でスピコートして作製した多結晶薄膜を用いて作製した FET の特性  
 (a) 出力特性, (b) 伝達特性, (c) 各温度で 5 分間熱ストレスを与えた後で室温で測定した FET 移動度と比較した 10-BTBT-10 の特性。

さらに、この結果をもとに、高分子絶縁膜上にスピコート法により作製した Ph-BTBT-10 の多結晶薄膜を用いて、本研究で開発した PDMS 凹版による新規パターニングプロセスにより、パターニングを行いボトムゲートボトムコンタクト型 FET を作製し、これを用いてリングオシレータを試作した。作製した TFT は平均移動度 1.6 cm<sup>2</sup>/Vs (L = 50 μm) で、図 27 に示すように、高移動度でかつばらつきが少ない素子が作製できた。この素子は 10V<sub>DD</sub> の入力に対し、8.5V の出力を得ることができ、5 段、および、11 段のリングオシレータで 18KHz までの発振を確認した。これらの結果から、本研究により開発した材料、プロセス技術を用いることで、バラツキの少ない高移動度かつ高精細な TFT アレイが実現可能であることを実証できた。

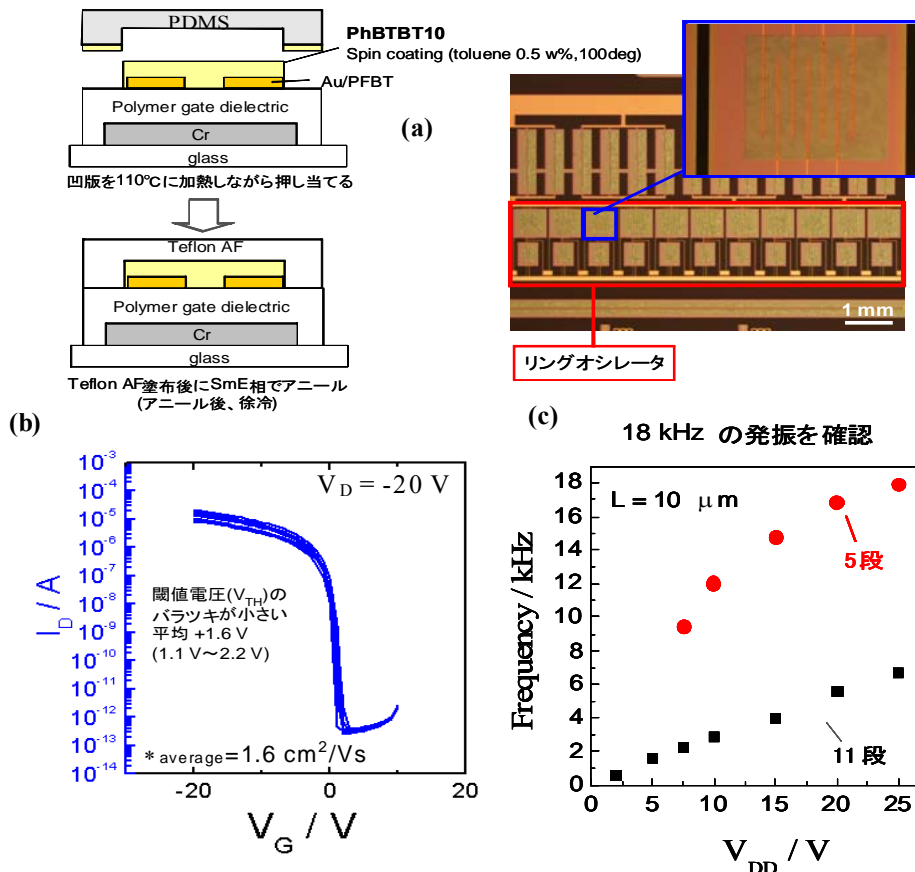


図 27 Ph-BTBT-10 を液晶温度で高分子絶縁膜上にスピコートして作製したボトムゲートボトムコンタクト型 FET

- (a) パターニングプロセスの概念図と FET の素子構造
- (b) 16FET 素子の伝達特性
- (c) FET を用いて作製したリングオシレータの顕微鏡写真と素子特性.

#### 4. 4. 2 有機 EL 素子の試作

有機EL素子の試作による成果の実証では、液晶性有機半導体における両極性伝導をもとに単層型有機 EL 素子を試作し、その特性を評価した。図 28 に示すように、液晶性有機半導体をホスト材料として、発光中心となる色素をゲスト材料として混合した単層型 EL 素子では、多結晶状態にも関わらず、本系は良好な電気伝導性を示し、 $65\text{cd/m}^2$  の輝度が観測された。これは液晶材料が両極性伝導、すなわち電子と正孔の両方を輸送できるため、両極性電流駆動型デバイスである有機 EL を単層構造で実現でき、かつ、液晶材料の分子の秩序だった凝集状態を利用することにより結晶粒界の影響の少ない多結晶が形成できたことが結晶相においても EL 発光を実現できた理由と考えられる。事実、8-PNP-O12 の側鎖アルキルをなくした非液晶材料を用いた同様のセルでは図に示すように液晶性を持つホスト材料に比べて電流値が 100 分の1以下の小さな値となる。単層型のセル構造を用いた有機 EL 素子では、輝度が従来のアモルファス有機半導体を用いた積層構造素子に比べると特性は、現状では、実用レベルと比較すると極めて低い。液晶性を活用した簡便な単層型有機 EL 素子の作製は有効であるものの、素子特性の改善が今後の課題である。

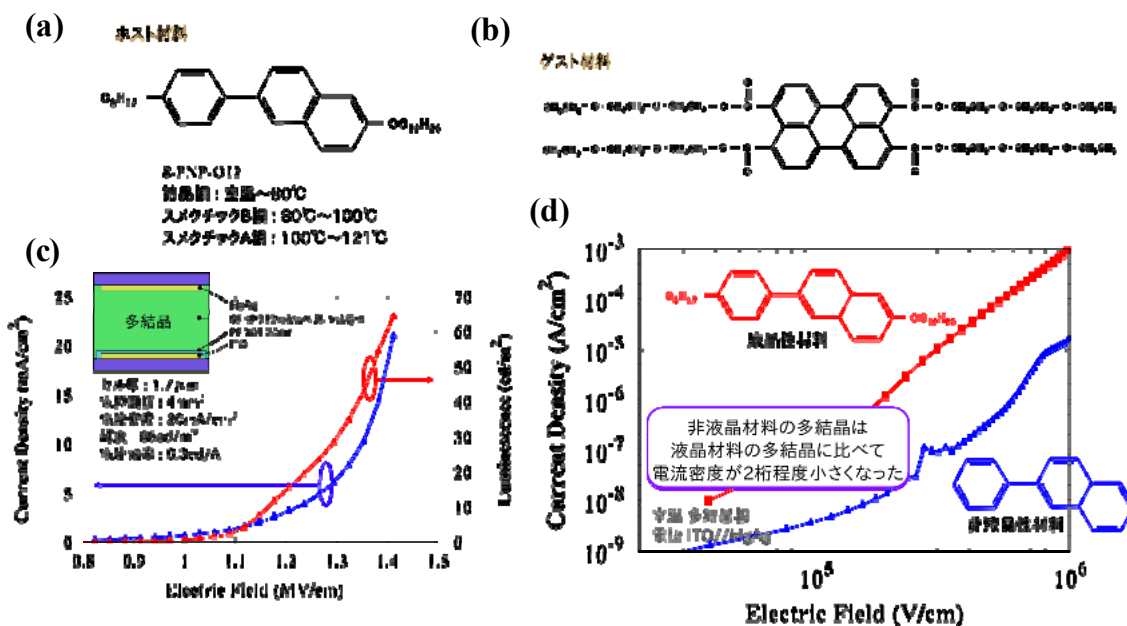


図 28 液晶性有機半導体を用いた液晶セル構造を採用した有機 EL 素子  
 (a)ホスト液晶材料, (b)発光中心となる有機色素  
 (c)液晶セル構造の単層型有機 EL の電流-電圧特性と輝度特性  
 (d)混合系の多結晶における液晶材料と非液晶材料のと電流-電圧特性の比較.

さらに、本研究で見出した分極した強誘電性液晶における電荷注入の促進効果を利用し、強誘電性液晶物質に発光色素を添加した単層型有機 EL 素子の試作と、その特性評価を行った。図 29 に示すように、強誘電性液晶には FLC-TPFF を使い、有機色素には液晶性ピロロピロールを用いた。強誘電相での輝度特性は従来のアモルファス有機半導体を用いた積層構造素子に比べ

ると極めて低いものの、強誘電性液晶による電荷注入の促進の効果により、単層型の簡便な構造のデバイスでありながら、明所での発光を観測できる  $43\text{cd/m}^2$  の輝度が達成できた。電流効率は  $0.56\text{cd/A}$  であった。この結果も、現状では、実用レベルと比較すると極めて低い。強誘電性液晶の新機能を活用した簡便な単層型有機 EL 素子の実証という意味はあるものの、素子特性の改善は今後の課題である。

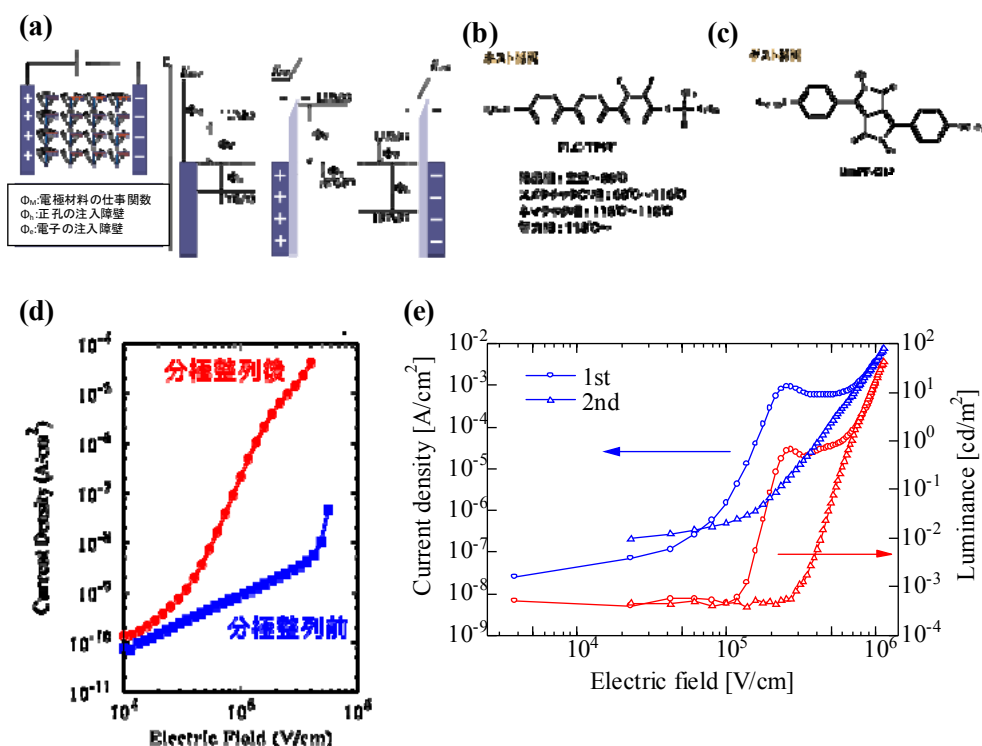


図 29 強誘電性液晶材料を用いた有機 EL 素子  
 (a)分極を揃えた際の有機/電極界面のエネルギー状態  
 (b)強誘電性液晶の化学構造  
 (c)有機 EL 素子の作製に用いたゲスト材料の化学構造  
 (d) FLC-TPPF 単体の電流-電圧特性  
 (e) FLC-TPPF にゲスト材料を混合した系の有機 EL 特性：電流-電圧特性と輝度特性。

#### 4. 4. 3 有機太陽電池の試作

最後に、液晶性有機半導体の新たなデバイス応用の可能性を探るため、液晶性有機半導体を用いた有機薄膜太陽電池の可能性を検討した。近年の有機薄膜太陽電池はp型とn型の材料を混合したバルクヘテロジャンクション (BHJ) 構造により、数%を超える変換効率の大幅な特性の向上が達成されているが、バルクヘテロジャンクション構造の課題は、ランダムな材料の混合のため、電荷輸送特性が大きく損なわれることである。このため、pn接合界面において励起状態から解離したキャリアが有効に外部回路に取り出せず、効率のさらなる改善を妨げている。この課題の解決に対して、液晶材料の分子配向の制御性と非液晶物質にはない配向秩序を持つ自己組織的な分子凝集状態の形成能は特性改善の有望な視点を与える。この観点から液晶物質の有効性を実証するため、モデル材料系にドナー材料として液晶性有機半導体であるピロロピロール誘導体を用い、アクセプタ材料にはフラーレン誘導体もちいて、BHJ型デバイスを試作した。構造はITO/PEDOT:PSS/DmPP-O12:PC61BM=2:1(100nm)/Alである。裏面電極としてAlを蒸着後、グローブボックス中にて封止を行った。作製した素子を  $60^\circ\text{C}$  で30分の熱アニールを行い、その前後で電流-電圧特性を測定したところ、図 30 に示すように、アニールによって変換効率が  $0.028\%$



から1.1%と1桁以上向上した。この改善は、塗布直後には垂直に配向していた液晶分子が熱アニールによって水平配向に変化したことによることが薄膜の X 線回折と偏光顕微鏡観察の結果より分かった。この結果は、液晶材料のなす2次元的な層構造を利用すれば、界面から電極へのキャリアの伝導パスの形成が実現できるということを示唆しており、液晶材料は有機薄膜太陽電池用の半導体材料として有望であると指摘できる。

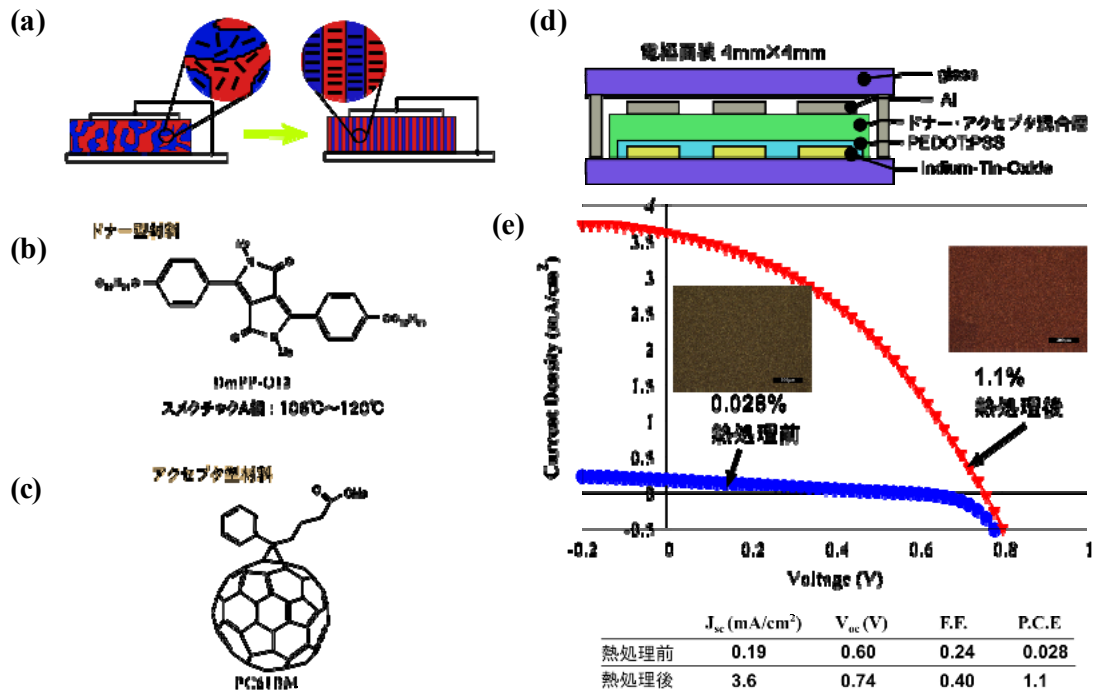


図 30 液晶材料を用いた太陽電池の作製

- (a) 現行のバルクヘテロジャンクション構造(左)と理想構造(右)
- (b) ドナー型の液晶性有機半導体材料
- (c) アクセプタ材料であるフラーレン誘導體
- (d) 作製した素子のデバイス構造
- (e) 擬似太陽光照射下における電流-電圧特性の熱処理の前後で比較。

## (2)研究成果の今後期待される効果

液晶物質を「液晶性有機半導体」、つまり、分配向をもつ凝集相を自己組織的に形成する新しい有機半導体 (Self-organizing molecular semiconductor: SOMS)として位置づけ、この観点から広範に研究を展開しているグループは世界的に見てもほとんど例がなく、また、類似の研究も極めて限られているのが現状である。しかし、有機トランジスタや太陽電池などのデバイスにおける分子配向材料の有用性が認識されつつある中、本研究で明らかにされた液晶性有機半導体の特質とデバイス材料としての有効性は、配向性有機半導体材料の基幹物質としての液晶物質の展開を約束するものである。特に、本研究で見出された高次の Sm 相を発現する液晶物質は、実用材料に求められる高移動度、プロセス適性、耐熱性等をすべてクリアしており、開発されたプロセス技術やパターニング技術と組み合わせて、電子ペーパーや有機 EL ディスプレー用 TFT アレー等への実用的な応用展開が期待できる。

また、本研究を通じて得られた具体的な成果、特に、有機半導体としての液晶物質に関する分子設計指針、高次 Sm 相の発現を目指す分子設計の基本的な考え方は今後の液晶性有機半導

体の材料技術の基盤として、位置づけられよう。一方、構築した液晶相における電荷輸送の物理的基盤は、液晶性有機半導体の基礎物性の理解やデバイス応用の基礎となるばかりでなく、従来、局在準位間のホッピング伝導として記述されるアモルファス物質における電荷輸送特性と非局在化した電荷のバンド伝導として記述される結晶物質における電荷輸送特性を、「分子配向秩序」によって統一的に理解する道筋を示したものとして重要である。これは、アモルファス物質から結晶物質にいたる有機物における伝導現象を統一的に理解する基礎となるであろう。

また、本研究で明らかにされた有機液体における電子性伝導の確立は液体を含む有機物における伝導の全体像を明らかにしたという点で重要であるばかりでなく、イオン伝導と電子伝導に関する学術的な枠組みの見直しと相互の関係を決定する物理基盤の構築の必要性を提起するものである。

さらに、液晶物質の機能化によって実現された機能性液晶性有機半導体は、「機能性有機半導体」のコンセプトを実現したものとして位置づけられ、このコンセプトは、有機物ならではの新規な有機半導体として今後の展開が期待される。

## § 5 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 2 件、国際(欧文)誌 22 件)

1. H. Iino and J. Hanna, "Applicability of Liquid Crystalline Molecules to Polycrystalline Organic Semiconductor Thin Films", *Jpn. J. Appl. Phys., Express Letter*, **46**, L867-L870 (2006).
2. H. Iino, J. Hanna, R. J. Bushby, B. Movaghar, and B. J. Whitaker, "Hopping conduction in the columnar liquid crystal phase of a dipolar discogen", *J. Appl. Phys.*, **100**, 043716 (2006).
3. H. Iino, J. Hanna, D. Haarer, and R. J. Bushby, "Fast Electron Transport in Discotic Columnar Phases of Triphenylene Derivatives", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 430-433 (2006).
4. K. Kurotaki, A. Haruyama, Y. Takayashiki, and J. Hanna, "Electronic conduction in Biphenyl derivatives", *Chem. Lett.*, **35**, 1194-1195 (2006).
5. K. Tokunaga, H. Iino, and J. Hanna, "Reinvestigation of Carrier Transport Properties in Liquid Crystalline 2-Phenylbenzothiazole Derivatives", *J. Phys. Chem. B*, **111**, 12041-12044 (2007).
6. T. Toda, J. Hanna, and T. Tani, "Electronic structure and charge injection at interface between electrode and liquid-crystalline semiconductor", *J. Appl. Phys.*, **101**, 024505 (2007).
7. H. Ahn, A. Ohno, and J. Hanna, "Impurity effects on charge carrier transport in various mesophases of smectic liquid crystal", *J. Appl. Phys.*, **102**, 093718 (2007).
8. A. Ohno, A. Haruyama, K. Kurotaki, and J. Hanna, "Charge-carrier transport in smectic mesophases of biphenyls", *J. Appl. Phys.*, **102**, 083711 (2007).
9. 戸田 徹, 半那純一, 谷 忠昭, "チオール修飾による液晶性有機半導体への正孔注入の促進と注入機構の研究", *日本写真学会誌*, **70**, 38-43 (2007).
10. 戸田 徹, 半那純一, 谷 忠昭, "液晶性有機半導体/電極界面における低電界オーム電流の解析", *日本写真学会誌*, **70**, 96-101 (2007).
11. Y. Takayashiki, H. Iino, T. Shimakawa, and J. Hanna, "Ambipolar Carrier Transport in Terphenyl Derivatives", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **480**, 295-301 (2008).
12. A. Ohno, J. Hanna, and D. H. Dunlap, "Analysis of Trap Distribution Using Time-of-flight Spectroscopy", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 1079-1088 (2008).
13. J. Wu, T. Usui, A. Ohno, and J. Hanna, "Charge Carrier Transport Properties of Biphenyl Liquid Crystals with a Dimer Structure", *Chem. Lett.*, **38**, 592-593 (2009).
14. K. Tokunaga, Y. Takayashiki, H. Iino, and J. Hanna, "Electronic conduction in nematic phase of small molecules" *Phys. Rev. B* **79**, 033201 (2009).
15. H. Iino and J. Hanna, "Polycrystalline organic TFT fabricated by solution process using liquid crystalline material", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **510**, 259-267 (2009).
16. A. Ohno, T. Nakamura, and J. Hanna, "Effect of Dipoles on Charge Carrier Transport in Smectic Liquid Crystal", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **510**, 293-299 (2009).
17. K. Tokunaga, Y. Takayashiki, H. Iino, and J. Hanna, "One-dimensional to Three-dimensional Electronic Conduction in Liquid Crystalline Mesophases" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **510**, 250-258 (2009).
18. K. Tokunaga, H. Iino, and J. Hanna, "Charge Carrier Transport Properties in Liquid Crystalline 2-Phenylbenzothiazole Derivatives" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **510**, 241-249 (2009).
19. H. Iino and J. Hanna, "Availability of Liquid Crystallinity in Solution Processing for Polycrystalline Thin Films", *Adv. Mater.*, **23**, 1748-1751, (2011).
20. K. Nakano, H. Iino, T. Usui, and J. Hanna, "Bulk mobility of polycrystalline thin films of quaterthiophene derivatives", *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 103302 (2011).
21. H. Iino and J. Hanna, "Liquid crystalline thin films as a precursor for polycrystalline thin films aimed at field effect transistors", *J. Appl. Phys.*, **109**, 074505 (2011).

22. J. Wu, T. Usui, and J. Hanna, "Synthesis of a novel smectic liquid crystalline glass and characterization of its charge carrier transport properties", *J. Mater. Chem.*, **21**, 8045-8051 (2011).
23. H. Iino and J. Hanna, "Liquid Crystalline Materials for Organic Polycrystalline Field Effect Transistors", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **542**, 237-243 (2011).
24. Hiroaki Iino, Takeo Kobori, Jun-ichi Hanna, "Improved thermal stability in organic FET fabricated with a soluble BTBT derivative", *J. Non Cryst. Sol.* (2012). (In press)

(2) その他の著作物(総説、書籍など)

1. H. Iino and J. Hanna, "Availability of Liquid Crystalline Materials for Organic Polycrystalline Semiconductor Thin Films", *MRS Proceedings*, **965**, 53-58 (2006).
2. T. Tohru, J. Hanna, T. Tani, "Electronic structure and charge injection at interface between electrode and liquid-crystalline semiconductor", *NIP22: 22nd International Conference on Digital Printing Technologies - Final Program and Proceedings*, **2006**, 29-32 (2006).
3. H. Iino and J. Hanna, "Fabrication of polycrystalline thin films of liquid crystalline materials by solution process and its application to OFETs", *MRS Proceedings*, **1091**, 44-49 (2008).
4. A. Ohno, T. Nakamura, J. Hanna, "Doping Effect on the Energy Distribution of Localized States and Carrier Transport in Order Controlled Material Using Liquid Crystalline Phase", *Proceedings of Pan-Pacific Imaging Conference '08*, 354-357 (2008).
5. H. Iino, J. Hanna, "TOF and TFT mobilities in polycrystalline thin films of liquid crystalline materials", *Proceedings of Pan-Pacific Imaging Conference '08*, 358-361 (2008).
6. H. Iino, J. Hanna, "TOF and TFT mobilities in polycrystalline thin films of liquid crystalline materials" *Proceedings of SPIE.*, **7054**, 70540Y (2008).
7. J. Hanna, H. Iino, and K. Nakano, "Liquid crystals for TFT applications", *Proceedings of the 16th International Display Workshops*, **2**, 635-638 (2009).
8. A. Ohno and J. Hanna, "Charge Transport in Organic Materials with Small Energetic Disorder", *MRS Proceedings*, **1115**, 97-102 (2010).
9. 半那純一, "非晶質から非「非晶質」へ -高品質な大面積半導体材料の開発に向けて-", *応用物理*, **75**, 843-851 (2006).
10. 半那純一, "液晶性有機半導体における電極/液晶界面における電荷注入", *日本写真学会誌*, **69**, 42-47, (2006).
11. 半那純一, "有機半導体材料", *高分子*, **56**, 426-429, (2006).
12. 半那純一, "液晶物質における電子伝導", *日本液晶学会誌「液晶」*, **11**, 199-206 (2007).
13. 半那純一, "液晶性有機半導体の未来展望", *化学工業*, **58**, 46-51 (2007).
14. 飯野裕明, 半那純一, "カラムナー相における電荷輸送", *日本液晶学会誌「液晶」*, **13**, 133-143 (2009).
15. 飯野裕明, 半那純一, "液晶性有機半導体を用いた多結晶薄膜の作製とトランジスタへの応用", *応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会誌*, **22**, 123-126 (2011).
16. 半那純一, "液晶物質における電気伝導(第3章5節)", *有機エレクトロニクスにおける分子配向技術*, シーエムシー出版, 126-137 (2007).
17. 半那純一, "液晶系(第6章2節:有機電子デバイスと有機半導体材料)" *プリンタブル有機エレクトロニクスの最新技術*, シーエムシー出版, 125-142 (2008).
18. J. Hanna and A. Ohno, "Self-Organized Organic Semiconductors: From Materials to Device Applications", Chapter 3 : Charge Carrier Transport and Its Modeling in Liquid Crystals, Edited by Quan Li, WILEY, (U.S.), ISBN:978-0-470-55973-4, (2011).

19. 半那純一, ”液晶性有機半導体の開発 -液晶物質における伝導とそのデバイス応用-“, 液晶学会誌 印刷中(2012).

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

<括弧内で所属が無記入の者は所属が東京工業大学の所属である。>

① 招待講演 (国内会議 27 件、国際会議 13 件)

1. 半那純一, “液晶性有機半導体の現状と将来に向けての課題”, 高分子学会 06-4 ポリマープロンティア 21, (東京、2006 年 11 月)
2. 富野 健(大日本印刷), 前田博己(大日本印刷), “液晶性有機半導体を用いた薄膜トランジスタ”, 高分子学会 第 15 回ポリマー材料フォーラム, (大阪、2006 年 11 月)
3. 半那純一, “有機物の形態制御と界面幾何学”, 日本化学会第 87 春季年会, (大阪、2007 年 3 月)
4. J. Hanna, “Liquid Crystals as a Quality Organic Semiconductor”, Fourth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE 4), (東京、2007 年 3 月)
5. J. Hanna, “Electrical Conduction in Molecularly Ordered Aggregates -Ionic to Three Dimensional Electronic Conduction in Liquid Crystals-“, International 21st Century COE Symposium on Atomistic Fabrication Technology, (大阪、2007 年 10 月)
6. J. Hanna, “Electrical Conduction in Molecularly Ordered Aggregates -Ionic to Three Dimensional Electronic Conduction in Liquid Crystals-“, 2nd International Symposium on the Emerging Materials for Nano Bio Technology, (Soul, Korea、2007 年 11 月)
7. 半那純一, “液晶物質の有機半導体への展開”, 日本化学会 関東支部大会, (東京、2007 年 9 月)
8. 半那純一, “有機界面幾何化学”, 第 54 回応用物理学関係連合学術講演会, (東京、2007 年 3 月)
9. 飯野裕明, 半那純一, “液晶材料の電荷輸送特性”, 2007 年度写真学会年次大会, (千葉、2007 年 5 月)
10. 大野 玲, “基礎から学ぶ有機半導体材料の評価法—TOF 法の基礎” 高分子学会 08-1 印刷・情報記録・表示研究会, (東京、2008 年 07 月)
11. 半那純一, “液晶性有機半導体におけるバルクおよび界面の電気特性”, 分子科学研究所シンポジウム, (愛知、2008 年 2 月)
12. 半那純一, “液晶物質における伝導と TFT 応用” 電気通信学会 ED 研究会, (山形、2008 年 3 月)
13. H. Iino and J. Hanna, ” Fabrication of Polycrystalline Thin Films of Liquid Crystals and their TFT Applications”, Japan-Italy Joint Symposium on Liquid Crystals (奈良、2008 年 7 月)
14. H. Iino and J. Hanna, “Fabrication and Characterization of Polycrystalline Thin Films of Liquid Crystalline Materials and their TFT Applications”, 3rd International Symposium on the Emerging Materials for Nano Bio Technology, (Seoul, Korea, 2008 年 11 月)
15. 半那純一, 飯野裕明, 大野 玲 “高移動度化をめぐる有機材料設計のアプローチ”, 日本画像学会シンポジウム, (東京、2008 年 12 月)
16. 飯野裕明, 半那純一, “液晶物質における電荷輸送”, 日本学術振興会 情報科学用有機材料第 142 委員会 C 部会(有機光エレクトロニクス) 第 33 回研究会(東京、2009 年 4 月)
17. 半那純一, “液晶性有機半導体の界面、および、バルクの電気特性制御”, 日本学術振興会分子系の複合電子機能第 181 委員会 第 5 回研究会(東京、2009 年 5 月)
18. 半那純一, “高移動度化をめぐる有機材料設計—アモルファス vs. 自己組織化—”, 日本画像学会 関西シンポジウム(京都、2009 年 5 月)
19. 大野 玲, 半那純一, “過渡光電流波形を用いたトラップ分布の直接解析法”, 第 70 回応用物

- 理学会学術講演会(富山、2009年9月)
20. 前田博己(大日本印刷), “印刷形成有機 TFT による電子ペーパーの駆動”, 2009年日本液晶学会講演会(東京、2009年9月)
  21. 半那純一, “新しい有機半導体材料としての液晶の魅力”, 2009年日本液晶学会講演会(東京、2009年9月)
  22. 半那純一, “基礎から学ぶ有機半導体材料”, 高分子学会 09-1印刷・情報記録・表示研究会(東京、2009年9月)
  23. J. Hanna, H. Iino, and K. Nakano, “Liquid Crystals for TFT Applications”, The 17th international Display Workshops, (宮崎、2009年12月)
  24. 半那純一, “有機半導体材料としての液晶の特質とデバイス応用”, 2010年度日本写真学会年次大会, (東京、2010年5月)
  25. 半那純一, “基礎から学ぶ有機半導体材料”, 高分子学会 2010年度印刷・情報記録・表示研究会基礎講座, (東京、2010年7月)
  26. 半那純一, “基礎から学ぶ有機感光体”, 高分子学会 2010年度印刷・情報記録・表示研究会基礎講座, (東京、2010年7月)
  27. 飯野裕明, 半那純一, “液晶物質の薄膜トランジスタへの応用” 近畿化学協会 機能性色素部会・エレクトロニクス部 電子ペーパーの市場展望とバックプレインの現状, (東京、2010年11月)
  28. 前田博己(大日本印刷), “有機トランジスタの開発動向”, 近畿化学協会 機能性色素部会・エレクトロニクス部 電子ペーパーの市場展望とバックプレインの現状, (東京、2010年11月)
  29. H. Maeda(大日本印刷), “Printed Organic TFT with High Operating Voltages for Active-Matrix Driven Electronic Papers”, International Symposium on Electronic Paper (ISEP2010) (千葉、2010年11月)
  30. J. Hanna, “Liquid Crystallinity in Organic Semiconductors”, PanpacificChem2010, (Honolulu, USA, 2010年12月)
  31. J. Hanna, “Liquid Crystals as Organic Semiconductors” LCOPV2010, (Boulder, USA, 2010年8月)
  32. J. Hanna. H. Iino, and K. Nakano, “Liquid Crystallinity in Organic Field Effect Transistor Materials”, IW-EFMP2010, (Paris, France, 2010年7月)
  33. H. Iino and J. Hanna, “Liquid Crystallinity in Organic Filed effect transistor materials”, SPIE Photnics West 2011 (San Francisco, USA, 2011年1月)
  34. 飯野裕明, “液晶の特徴と液晶を活かした TFT の作製”, 日本写真学会 アンビエント技術研究会 第3回, (東京、2011年4月)
  35. 飯野裕明, “液晶性有機半導体を用いた多結晶薄膜の作製とトランジスタへの応用” 応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 研究会「有機分子・バイオエレクトロニクスの動向と展望」(兵庫、2011年6月)
  36. 半那純一, “基礎から学ぶ有機半導体材料”, 高分子学会 2011年度印刷・情報記録・表示研究会基礎講座, (東京、2011年7月)
  37. 大野 玲, “基礎から学ぶ有機半導体の評価技術”, 高分子学会 2011年度印刷・情報記録・表示研究会基礎講座, (東京、2011年7月)
  38. 半那純一, “基礎から学ぶ有機感光体”, 高分子学会 2011年度印刷・情報記録・表示研究会基礎講座, (東京、2011年7月)
  39. J. Hanna, T. Kobori, T.Usui,Y. Takayashilki,H. Iino,and A. Ohno,”Fabrication of Organic Field Effect Transistors and their Improvement of Device Performance with Highly Ordered Smectic Liquid Crystals”, 日本学術振興会代142委員会国際セミナー (Jan. 13, 2012).
  40. J. Hanna, T. Kobori, T.Usui,Y. Takayashilki,H. Iino,and A. Ohno,”Fabrication of Organic Field Effect Transistors and their Improvement of Device Performance with Highly Ordered Smectic Liquid Crystals”, The cutting edge of Printable Electronics - A Japanese-European Symposium -, Tokyo (Feb. 16, 2012).

② 口頭発表 (国内会議 97件、国際会議 25 件)

1. 飯野裕明, 高屋敷由紀子, 半那純一, “フタロシアニン液晶における両極性の電荷輸送特性”, 平成 18 年度日本写真学会秋季研究報告会, (東京、2006 年 12 月)
2. 戸田 徹, 半那純一, 谷忠昭, “液晶性有機半導体/電極界面の電流電圧特性: オーミック電流の解析”, 平成 18 年度日本写真学会秋季研究報告会, (東京、2006 年 12 月)
3. H. Iino and J. Hanna, “Availability of Liquid Crystalline Materials for Organic Polycrystalline Semiconductor Thin Films”, 2006 MRS Fall Meeting (Boston, USA, 2006 年 12 月)
4. R. Hashimoto and J. Hanna, “Red Electroluminescence from liquid crystalline Diketopyrrolopyroles”, 2006 MRS Fall Meeting (Boston, USA, 2006 年 12 月)
5. 飯野裕明, 高屋敷由紀子, 大野 玲, 半那純一, “フタロシアニン液晶(8H<sub>2</sub>Pc)の液体相における電荷輸送” 第 54 回応用物理学関係連合学術講演会, (東京、2007 年 3 月)
6. 大野 玲, 半那純一, “スモールポーラロンによるスメクティック液晶における電荷輸送機構の解明”, 第 54 回応用物理学関係連合学術講演会, (東京、2007 年 3 月)
7. 川島 学, 飯野裕明, 半那純一, “相分離を利用した低分子液晶性有機半導体とポリマー複合系の電荷輸送特性”, 第 54 回応用物理学関係連合学術講演会, (東京、2007 年 3 月)
8. 安 玄洙, 大野 玲, 半那純一, “液晶性有機半導体におけるキャリアトラッピングの解析”, 第 54 回応用物理学関係連合学術講演会, (東京、2007 年 3 月)
9. 飯野裕明, 高屋敷由紀子, 半那純一, “液晶性フタロシアニンにおける電荷輸送特性”, Imaging Conference JAPAN2007, (東京、2007 年 6 月)
10. 大野 玲, 半那純一, “モンテカルロシミュレーションを用いた液晶材料の電荷輸送特性の評価”, Imaging Conference JAPAN2007, (東京、2007 年 6 月)
11. 中村 司, 大野 玲, 半那純一, “液晶性有機半導体の電荷輸送に与えるダイポールの影響”, Imaging Conference JAPAN2007, (東京、2007 年 6 月)
12. 塩見晋章, 橋本亮平, 半那純一, “液晶性 DPP 誘導体の電荷輸送特性と有機 EL 素子への試作”, Imaging Conference JAPAN2007 (東京、2007 年 6 月)
13. 常多真那美, 高屋敷由紀子, 半那純一, “末端にヒドロキシル基を持つビフェニル誘導体の電荷輸送特性”, Imaging Conference JAPAN2007 (東京、2007 年 6 月)
14. 大野 玲, 半那純一, “スメクチック液晶相におけるホッピング伝導機構の解明”, 第 68 回応用物理学学会学術講演会, (北海道、2007 年 9 月)
15. 絹川 大, 戸田 徹, 半那純一, 三ツ井哲郎, 谷 忠昭, “電極表面の電子構造と液晶性有機半導体への正孔注入”, 第 68 回応用物理学学会学術講演会 (北海道、2007 年 9 月)
16. 中村 司, 大野 玲, 半那純一, “液晶性有機半導体の電荷輸送に与えるダイポールの影響”, 第 68 回応用物理学学会学術講演会 (北海道、2007 年 9 月)
17. 飯野裕明, 半那純一, “液晶相を利用した多結晶薄膜の作製と有機 TFT への応用”, 2007 年日本液晶学会討論会 (東京、2007 年 9 月)
18. 安 玄洙, 半那純一, “液晶性有機半導体におけるキャリアトラッピングの解析: トラップ深さの影響”, 2007 年日本液晶学会討論会 (東京、2007 年 9 月)
19. 徳永圭治, 飯野裕明, 半那純一, “2-Phenylbenzothiazole 誘導体における電子伝導の再検討”, 2007 年日本液晶学会討論会 (東京、2007 年 9 月)
20. 徳永圭治, 高屋敷由紀子, 半那純一, “低分子 N 相における電荷輸送特性”, 2007 年日本液晶学会討論会 (東京、2007 年 9 月)
21. 橋本亮平, 塩見晋章, 半那純一, “液晶性ピロロピロール誘導体の電荷輸送特性”, 2007 年日本液晶学会討論会 (東京、2007 年 9 月)
22. 常多真那美, 高屋敷由紀子, 半那純一, “末端にヒドロキシル基をもつビフェニル誘導体の合成と電荷輸送特性の検討”, 2007 年日本液晶学会討論会 (東京、2007 年 9 月)
23. 飯野裕明, 半那純一, “液晶相におけるナノ凝集構造と電気伝導”, 2007 年電気化学会秋季

- 大会 (東京、2007 年 9 月)
24. 半那純一, “液晶物質の有機半導体への展開”, 日本化学会第 1 回関東支部大会, (東京、2007 年 9 月)
  25. 高屋敷由紀子, 半那純一, “液晶性 2-Phenylnaphthalene 誘導体における電荷輸送特性”, 日本化学会第 1 回関東支部大会, (東京、2007 年 9 月)
  26. 徳永圭治, 飯野裕明, 半那純一, “液晶性 2-Phenylbenzothiazole 誘導体における電荷輸送特性”, 日本化学会第 1 回関東支部大会 (東京、2007 年 9 月)
  27. H. Iino, H. Maeda, and J. Hanna, “Solution-processed polycrystalline thin films of liquid crystals and their application to organic TFTs”, 4th European Conference on Organic Electronics and Related Phenomena (Varenna, Italy, 2007 年 10 月)
  28. 絹川 大, 戸田 徹, 半那純一, 谷 忠昭, “電極の仕事関数と液晶性有機半導体への正孔注入電流の測定”, 2007 年度日本写真学会秋季研究報告会 (京都、2007 年 12 月)
  29. J. Wu and J. Hanna, “Charge carrier transport properties of liquid crystalline biphenyl dimmers”, The 6<sup>th</sup> International Conference on Imaging Science and Hardcopy, (Zhanjiang, China, 2008 年 1 月).
  30. 大野 玲, 半那純一, “液晶の凝集性を反映したディスオーダーを有するホッピング伝導機構のモデル化と解明”, 第 55 回応用物理学関係連合講演会 (千葉、2008 年 3 月)
  31. 絹川 大, 戸田 徹, 半那純一, 谷 忠昭, “液晶性有機半導体の電子構造の測定と電極からの正孔注入”, 第 55 回応用物理学関係連合講演会 (千葉、2008 年 3 月)
  32. 徳永圭治, 高屋敷由紀子, 飯野裕明, 半那純一, “低分子液晶材料のネマティック相における電子伝導”, 日本化学会第 88 春季年会 (東京、2008 年 3 月)
  33. A. Ohno, T. Nakamura, and J. Hanna, “Doping Effect on the Energy Distribution of Localized States and Carrier Transport in Order Controlled Material Using Liquid Crystalline Phase”, Pan-Pacific Imaging Conference '08 (東京、2008 年 6 月)
  34. H. Iino and J. Hanna, ”TOF and TFT mobilities in polycrystalline thin films of liquid crystalline materials”, Proceedings of Pan-Pacific Imaging Conference '08 (東京、2008 年 6 月)
  35. K. Tokunaga, Y. Takayashiki, H. Iino, and J. Hanna, “One-dimensional to Three-dimensional Electronic Conduction in Liquid Crystalline Mesophases”, 22nd International Liquid Crystal Conference (Jeju, Korea, 2008 年 7 月)
  36. H. Iino and J. Hanna, ”TOF and TFT mobilities in polycrystalline thin films of liquid crystalline materials”, SPIE Optics + Photonics 2008 (San Diego, USA, 2008 年 8 月)
  37. 飯野裕明, 半那純一, “ターチオフエン系液晶物質を用いた TFT の試作と特性評価”, 第 69 回応用物理学学会学術講演会 (愛知、2008 年 9 月)
  38. 大野 玲, 中村 司, 半那純一, “配向秩序系におけるキャリアー双極子相互作用による状態密度のエネルギー分散への影響”, 第 69 回応用物理学学会学術講演会 (愛知、2008 年 9 月)
  39. 木田賢弘, 高屋敷由紀子, 半那純一, “強誘電性を有する液晶性有機半導体の電気特性”, 第 69 回応用物理学学会学術講演会 (愛知、2008 年 9 月)
  40. 飯野裕明, 半那純一, “液晶物質を用いた有機 TFT の作製と評価”, 2008 年日本液晶学会討論会 (京都、2008 年 9 月)
  41. 大野 玲, 中村 司, 半那純一, “液晶相における電荷輸送に対するダイポールの効果”, 2008 年日本液晶学会討論会 (京都、2008 年 9 月)
  42. 高屋敷由紀子, 半那純一, “p-terphenyl 誘導体の液晶性と電荷輸送特性(2)”, 2008 年日本液晶学会討論会 (京都、2008 年 9 月)
  43. 飯野裕明, 半那純一, “液晶性有機半導体を用いた多結晶薄膜トランジスタの作製とその評価” Imaging Conference JAPAN 2008 Fall Meeting (京都、2008 年 11 月)
  44. 呉 江, 臼井孝之, 半那純一, “ダイマー構造を有する Biphenyl 液晶の電荷輸送特性”, 2008 年度日本写真学会秋季研究報告会 (東京、2008 年 12 月)
  45. 飯野裕明, 中野恭兵, 前田博己, 半那純一, “オリゴチオフエン系液晶性有機半導体におけ



- るバルク移動度とFET移動度”, 日本化学会第 89 春季年会(千葉、2009 年 3 月)
46. 高屋敷由紀子, 飯野裕明, 半那純一, “液晶性有機半導体p-ターフェニル誘導体の液晶性と電荷輸送特性”, 日本化学会第 89 春季年会(千葉、2009 年 3 月)
  47. 大野 玲, 半那純一, “過渡電流の時間応答による界面トラップ分布の評価”, 第 56 回応用物理学関係連合講演会(茨城、2009 年 3 月)
  48. 大野 玲, 半那純一, “液晶物質におけるキャリアーダイポール相互作用の電荷輸送に対する影響”, 2009 年度 日本写真学会年次大会(神奈川、2009 年 5 月)
  49. 中野恭兵, 飯野裕明, 半那純一, “液晶性有機半導体のバルク移動度と TFT 移動度”, 2009 年度 日本写真学会年次大会(神奈川、2009 年 5 月)
  50. 高屋敷由紀子, 飯野裕明, 半那純一, “液晶性有機半導体 p-ターフェニル誘導体の液晶性と電荷輸送特性”, 2009 年度 日本写真学会年次大会(神奈川、2009 年 5 月)
  51. 大野 玲, 半那純一, “高次の分子配向性を備えた、有機半導体における電荷輸送の温度依存性”, Imaging Conference JAPAN 2009(東京、2009 年 6 月)
  52. 中野恭兵, 飯野裕明, 半那純一, “液晶性有機材料のバルク移動度と TFT 移動度”, Imaging Conference JAPAN 2009(東京、2009 年 6 月)
  53. 小西昇一, 飯野裕明, 半那純一, “相分離を利用した液晶性有機半導体のチャージドーピング”, Imaging Conference JAPAN 2009(東京、2009 年 6 月)
  54. J. Hanna, “Electrical properties in the bulk and at the interface of ferroelectric liquid crystal”, 12th international conference on ferroelectric liquid crystals (Zaragoza, Spain, 2009 年 9 月)
  55. 飯野裕明, 小西昇一, 半那純一, “液晶相におけるマイクロ相分離を利用した液晶性有機半導体へのチャージドーピング”, 第 70 回応用物理学会学術講演会(富山、2009 年 9 月)
  56. 谷忠昭, 飯野裕明, 内田孝幸(東京工芸大学), 半那純一, “液晶性有機半導体/電極界面の接触電位差の測定と電子構造の考察”, 第 70 回応用物理学会学術講演会(富山、2009 年 9 月)
  57. 臼井孝之, 高屋敷由紀子, 半那純一, “含窒素ヘテロ芳香環を持つ液晶物質の合成と液晶性”, 2009 年日本液晶学会討論会(東京、2009 年 9 月)
  58. 高屋敷由紀子, 飯野裕明, 半那純一, “Phenylene 系誘導体の液晶性と電荷輸送特性”, 2009 年日本液晶学会討論会(東京、2009 年 9 月)
  59. 飯野裕明, 小堀武夫, 半那純一, “ベンゾチエノベンゾチオフェン(BTBT)系液晶物質の電荷輸送特性”, 2009 年日本液晶学会討論会(東京、2009 年 9 月)
  60. 大野 玲, 半那純一, “分子配向中におけるキャリアーダイポール相互作用の電荷輸送への影響”, 2009 年日本液晶学会討論会(東京、2009 年 9 月)
  61. 飯野裕明, 小堀武夫, 半那純一, “BTBT 系液晶性有機半導体の電荷輸送特性”, 日本化学会第 90 春季年会(大阪、2010 年 3 月)
  62. 中野恭兵, 飯野裕明, 半那純一, “液晶性有機半導体を用いた OLED における電子注入”, 第 57 回 応用物理学関係連合講演会(神奈川、2010 年 3 月)
  63. 飯野裕明, 中野恭兵, 半那純一, “液晶相を有する材料を用いた有機多結晶薄膜の作製と FET 応用(1)-オリゴチオフェン誘導体-”, 第 57 回 応用物理学関係連合講演会(神奈川、2010 年 3 月)
  64. 飯野裕明, 小堀武夫, 半那純一, “液晶相を有する材料を用いた有機多結晶薄膜の作製と FET 応用(2)-ジアルキル BTBT 誘導体-”, 第 57 回 応用物理学関係連合講演会(神奈川、2010 年 3 月)
  65. H. Iino, K. Nakano, and J. Hanna, “Liquid Crystals –their High Potential in FET Applications”, ICIS2010 The 31st International Congress on Imaging Science (Beijing, China, 2010 年 5 月)
  66. H. Iino and J. Hanna, “A New Solution-process for High Mobility and Small Variation in Organic TFT Performance via Liquid Crystal Film”, 2010 MRS Fall Meeting (Boston, USA, 2010 年 12 月)

67. J. Wu, T. Usui, and J. Hanna, "Charge Carrier Transport Properties in Biphenyl Liquid Crystals with a Dimer Structure", 2010 MRS Spring Meeting (Boston, USA, 2010年12月)
68. 飯野裕明, 小堀武夫, 半那純一, "液晶性を利用した BTBT 多結晶薄膜の作製とその有機 FET への応用", 2010 年度 日本写真学会年次大会(東京、2010年5月)
69. 飯野裕明, 小西昇一, 半那純一, "マイクロ相分離を用いた液晶性有機半導体の導電率制御", 2010 年度 日本写真学会年次大会(東京、2010年5月)
70. 大野 玲, 半那純一, "有機半導体の分子秩序性とキャリアの状態密度のエネルギー揺らぎとの関係", Imaging Conference JAPAN 2010 (東京、2010年6月)
71. 飯野裕明, 小堀武夫, 半那純一, "液晶性 BTBT 誘導体の液晶相を利用した有機多結晶薄膜の作製と FET 応用", Imaging Conference JAPAN 2010 (東京、2010年6月)
72. 大野 玲, 半那純一, "分子配向中におけるキャリア-ダイポール相互作用の電荷輸送への影響", 2010 年日本液晶学会討論会 (福岡、2010年9月)
73. 飯野裕明, 小西昇一, 半那純一, "マイクロ相分離を用いた液晶性有機半導体へのチャージドープイングとそれを用いた FET のコンタクト改善", 2010 年日本液晶学会討論会 (福岡、2010年9月)
74. 高屋敷由紀子, 大野 玲, 半那純一, "Naphthalene をコアにもつ液晶の液晶性と電荷輸送特性", 2010 年日本液晶学会討論会 (福岡、2010年9月)
75. 大野 玲, 半那純一, "分子配向・並進秩序性を有する有機半導体における小さなエネルギーのディスオーダーと電荷輸送", 第 71 回応用物理学会学術講演会(長崎、2010年9月)
76. 河原紘一, 大野 玲, 飯野裕明, 半那純一, "液晶物質の電荷輸送特性に与える Dipole の影響", 第 71 回応用物理学会学術講演会(長崎、2010年9月)
77. J. Hanna, H. Iino, K. Nakano, and T. Kobori, "Liquid crystallinity in organic field effect transistor materials" 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Hawaii, USA, 2010年12月)
78. 半那純一, "高移動度を実現する液晶性有機半導体の分子設計(I) - 基本コンセプト-", 日本化学会第 91 春季年会(神奈川、2011年3月)
79. 高屋敷由紀子, 半那純一, "高移動度を実現する液晶性有機半導体の分子設計(II) - アントラセン誘導体-", 日本化学会第 91 春季年会(神奈川、2011年3月)
80. 飯野裕明, 小堀武夫, 半那純一, "高移動度を実現する液晶性有機半導体の分子設計(III) - BTBT 誘導体-", 日本化学会第 91 春季年会(神奈川、2011年3月)
81. 飯野裕明, 半那純一, "有機液体における内因的な電荷輸送(1)", 第 58 回 応用物理学関係連合講演会(神奈川、2011年3月)
82. 松戸翔太, 飯野裕明, 半那純一, "有機液体における内因的な電荷輸送(2)", 第 58 回 応用物理学関係連合講演会(神奈川、2011年3月)
83. 半那純一, 小堀武夫, 臼井孝之, 高屋敷由紀子, 飯野裕明, 大野 玲, "高移動度を実現する液晶性有機半導体の分子設計(I) - 基本コンセプト-", 2011 年度 日本写真学会年次大会(東京、2011年5月)
84. 飯野裕明, 小堀武夫, 臼井孝之, 半那純一, "高移動度を実現する液晶性有機半導体の分子設計(II) - BTBT 誘導体-", 2011 年度 日本写真学会年次大会(東京、2011年5月)
85. 河原紘一, 大野 玲, 飯野裕明, 半那純一, "液晶物質における双極子の電荷輸送への影響", 2011 年度 日本写真学会年次大会(東京、2011年5月)
86. 福田豊太, 臼井孝之, 半那純一, "ヒドロキシル基を有する液晶性有機半導体の合成とその電荷輸送特性", 2011 年度 日本写真学会年次大会(東京、2011年5月)
87. 呉 江, 臼井孝之, 半那純一, "ガラス相を発現する液晶性有機半導体の合成とその電荷輸送特性", 2011 年度 日本写真学会年次大会(東京、2011年5月)
88. 半那純一, 小堀武夫, 臼井孝之, 高屋敷由紀子, 飯野裕明, 大野 玲, "高移動度を有する液晶性有機半導体の合理的な分子設計", Imaging Conference JAPAN 2011 (東京、2011年6月)

89. 高屋敷由紀子, 飯野裕明, 半那純一, “高移動度を実現するアントラセン誘導体の液晶性と電荷輸送特性”, *Imaging Conference JAPAN 2011* (東京、2011年6月)
90. 飯野裕明, 小堀武夫, 臼井孝之, 半那純一, “高次の液晶相を有する液晶性 BTBT 誘導体の開発とその電荷輸送”, *Imaging Conference JAPAN 2011* (東京、2011年6月)
91. 福田豊太, 臼井孝之, 半那純一, “アルキル側鎖末端にヒドロキシル基を有する液晶性有機半導体の合成とその電荷輸送特性の評価”, *Imaging Conference JAPAN 2011* (東京、2011年6月)
92. 中野恭兵, 飯野裕明, 臼井孝之, 半那純一, “液晶性有機半導体薄膜における電荷注入”, *Imaging Conference JAPAN 2011* (東京、2011年6月)
93. 大野 玲, 半那純一, “分子の双極子・四重極子が有機半導体の電荷輸送に与える影響”, *Imaging Conference JAPAN 2011* (東京、2011年6月)
94. 木村裕哉, 半那純一, “電極／液晶界面における電荷注入の促進”, 第72回応用物理学会学術講演会(山形、2011年9月)
95. 中野恭兵, 飯野裕明, 臼井孝之, 半那純一, “液晶性有機半導体を用いた薄膜太陽電池の作製と特性評価”, 第72回応用物理学会学術講演会(山形、2011年9月)
96. 半那純一, 小堀武夫, 臼井孝之, 高屋敷由紀子, 飯野裕明, 大野 玲, “高次液晶相を発現する液晶性有機半導体の分子設計”, 第72回応用物理学会学術講演会(山形、2011年9月)
97. 高屋敷由紀子, 飯野裕明, 半那純一, “高次液晶相を発現するアントラセン誘導体の合成と電荷輸送特性”, 第72回応用物理学会学術講演会(山形、2011年9月)
98. 飯野裕明, 小堀武夫, 臼井孝之, 半那純一, “高次液晶相を有する BTBT 誘導体を用いた多結晶薄膜の作製と FET 応用”, 第72回応用物理学会学術講演会(山形、2011年9月)
99. 大野 玲, 河原紘一, 高屋敷由紀子, 飯野裕明, 半那純一, “Marcus 式を取り入れたディスプレイオーダーモデルによる有機半導体の電荷輸送特性の解析とエネルギーディスプレイオーダーの起源”, 第72回応用物理学会学術講演会(山形、2011年9月)
100. 半那純一, 小堀武夫, 臼井孝之, 高屋敷由紀子, 飯野裕明, 大野 玲, “高次の液晶相を発現する液晶性有機半導体の分子設計”, 2011年 日本液晶学会討論会(東京、2011年9月)
101. 高屋敷由紀子, 飯野裕明, 小堀武夫, 臼井孝之, 半那純一, “高次の液晶相を発現する液晶性有機半導体の合成と電荷輸送特性”, 2011年 日本液晶学会討論会(東京、2011年9月)
102. 飯野裕明, 小堀武夫, 臼井孝之, 半那純一, “高次の液晶相を発現する BTBT 誘導体の多結晶材料としての有用性”, 2011年 日本液晶学会討論会(東京、2011年9月)
103. 大野 玲, 河原紘一, 高屋敷由紀子, 飯野裕明, 半那純一, “Marcus 式を考慮した液晶性有機半導体の電荷輸送特性の解析と再配置エネルギー”, 2011年 日本液晶学会討論会(東京、2011年9月)
104. 中野恭兵, 飯野裕明, 臼井孝之, 半那純一, “液晶性有機半導体を用いた薄膜太陽電池の作製と特性評価”, 2011年 日本液晶学会討論会(東京、2011年9月)
105. A. Ohno and J. Hanna, “Role of diagonal disorder on density of states function of orientational and translational orders in organic semiconductor”, 4th International Symposium on Flexible Organic Electronics (ISFOE11)(Thessaloniki, Greece, 2011年7月)
106. H. Iino, T. Kobori, and J. Hanna, “Thermal Stability in Organic FET Fabricated with Soluble BTBT Derivatives”, 24th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (奈良、2011年8月)
107. J. Hanna, “New aspects of ferroelectric liquid crystals -Enhanced charge injection and persistent photoconductivity”, 13th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals (Niagara Falls, Canada, 2011年9月)
108. J. Hanna, T. Kobori, T. usui, Y. Takayashiki, H. Iino, and A. Ohno, “A new strategy in molecular design of soluble organic semiconductors for OFET applications” 11th

- European Conference on Molecular Electronics (Barcelona, Spain, 2011 年 9 月)
109. T. Fukuda, T. Usui, and J. Hanna, "Effect of  $\square$ -hydroxyl Group of Side Chains on Phase Transition Behavior and Charge Carrier Transport Properties in Terthiophene Liquid Crystals", NIP27/Digital Fabrication 2011, (Minneapolis, USA, 2011 年 10 月)
  110. J. Hanna, "Present status and future prospects of calamitic self-organizing molecular semiconductors -from materials to device applications-", 1st International Symposium on self-organizing molecular semiconductors, Tokyo (Feb.21-22, 2012).
  111. A. Ohno and J. Hanna, "Diagonal disorder and carrier transport in smectic liquid crystals", 1st International Symposium on self-organizing molecular semiconductors, Tokyo (Feb.21-22, 2012).
  112. H. Iino, T. Usui, T. Kobori, and J. Hanna, "Availability of liquid crystallinity in solution processing for polycrystalline thin films and application to organic transistors", 1st International Symposium on self-organizing molecular semiconductors, Tokyo (Feb.21-22, 2012).
  113. Y. Takayashiki, and J. Hanna, "Effects of molecular structures on carrier transport properties in calamitic liquid crystalline materials", 1st International Symposium on self-organizing molecular semiconductors, Tokyo (Feb.21-22, 2012).
  114. S. Fujimoto, K. Tomono, H. Maedda, and J. Hanna, "New fabrication method for LC organic semiconductors", 1st International Symposium on self-organizing molecular semiconductors, Tokyo (Feb.21-22, 2012).
  115. J. Hanna, T. Kobori; Y. Takayashiki, T. Usui, H. Iino, and A. Ohno, "Molecular Design for Highly Ordered Smectic Liquid Crystals and Their Charge Carrier Transport Properties", Mat. Res. Soc., Spring Meeting, San Francisco, (April 10, 2012).
  116. H. Iino; T. Usui, T. Kobori, and J. Hanna, "New Strategy for Molecular Design of Solution-processable OFET Materials with High Mobility and High Thermal Stability", Mat. Res. Soc., Spring Meeting, San Francisco, (April 10, 2012).
  117. 松戸翔太, 飯野裕明, 半那純一, "正孔輸送材料を用いたルブレング電気化学発光セルの高輝度化", 第 59 回 応用物理学関係連合講演会, 18a-F7-9, 東京 (3 月 18 日, 2012 年).
  118. 樋口美穂, 星翔太郎, 高屋敷由紀子, 飯野裕明, 半那純一, "強誘電性液晶の電荷注入促進効果を利用した有機 EL 素子", 第 59 回 応用物理学関係連合講演会, 15p-GP11-28, 東京(3 月 18 日, 2012 年).
  119. 大野 玲, 半那純一, "有機半導体-ゲート絶縁膜界面での Gauss 型状態密度分布の形成モデル", 第 59 回 応用物理学関係連合講演会, 16a-F9-4, 東京(3 月 15 日, 2012 年).
  120. 飯野裕明, 臼井孝之, 小堀武夫, 半那純一, "熱安定性を有する可溶性 BTBT 誘導体の開発と FET 応用", 第 59 回 応用物理学関係連合講演会, 17a-F9-3, 東京(3 月 16 日, 2012 年).
  121. 藤本慎也, 富野 健, 前田博己, 飯野裕明, 小堀武夫, 臼井孝之, 半那純一, "液晶性を活用した有機半導体層のパターニング手法の開発", 第 59 回 応用物理学関係連合講演会, 17a-F9-3, 東京(3 月 17 日, 2012 年).
  122. 飯野裕明・臼井孝之・小堀武夫・半那純一, "高次 Sm 液晶相を活用した可溶性 FET 材料の耐熱性の改善", 日本化学会第 92 春季年会, 3M3-19, 東京(3 月 27 日, 2012 年).

③ ポスター発表 (国内会議 9 件、国際会議 41 件)

1. A. Ohno and J. Hanna, "Analysis of trap distribution for smectic liquid crystals using time of flight spectroscopy" Fourth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE4) (東京、2007 年 3 月)
2. A. Ohno and J. Hanna, "Electronic Charge Transport in Organic Aggregates – Amorphous, Liquid Crystal, and Higher Ordered Phase – ", 4th European Conference on Organic Electronics and Related Phenomena (Varenna, Italy, 2007

- 年 10 月)
3. H. Iino and J. Hanna, "Fabrication of polycrystalline thin films of liquid crystalline materials by solution process and its application to OFETs", 2008 MRS Spring Meeting (San Francisco, USA, 2008 年 3 月)
  4. H. Ahn and J. Hanna, "Carrier Trapping in Smectic Liquid-crystalline Semiconductors", 2008 MRS Spring Meeting (San Francisco, USA, 2008 年 3 月)
  5. 飯野裕明, 半那純一, "液晶相を利用した多結晶薄膜の作製と有機 FET への応用", 第 55 回応用物理学関係連合講演会 (日本大学, 2008 年 3 月)
  6. 飯野裕明, 半那純一, "液晶物質を用いた有機 TFT の試作", 第 12 回液晶化学研究会シンポジウム (東京, 2008 年 6 月)
  7. H. Iino and J. Hanna, "TOF and TFT mobilities in polycrystalline thin films of liquid crystalline materials", 22nd International Liquid Crystal Conference (Jeju, Korea, 2008 年 7 月)
  8. H. Iino, T. Murai, Y. Takayashiki, T. Kobori, and J. Hanna, "Carrier Transport Properties in Liquid Crystalline Perylenediimide Derivatives", 22nd International Liquid Crystal Conference (Jeju, Korea, 2008 年 7 月)
  9. K. Tokunaga, H. Iino, and J. Hanna, "Charge Carrier Transport Properties in Liquid Crystalline 2-Phenylbenzothiazole Derivatives", 22nd International Liquid Crystal Conference (Jeju, Korea, 2008 年 7 月)
  10. Y. Takayashiki, H. Iino, and J. Hanna, "Side chain effects on Charge carrier mobility of 2-Phenyl naphthalene derivatives", The 22nd International Liquid Crystal Conference (Jeju, Korea, 2008 年 7 月)
  11. A. Ohno and J. Hanna, "Charge Transport in Liquid Crystal Exhibiting Field-independent Mobility in the Framework of Disorder Model", 22nd International Liquid Crystal Conference (Jeju, Korea, 2008 年 7 月)
  12. A. Ohno, T. Nakamura, and J. Hanna, "Effect of Dipoles on Charge Carrier Transport in Smectic Liquid Crystal", 22nd International Liquid Crystal Conference (Jeju, Korea, 2008 年 7 月)
  13. H. Iino and J. Hanna, "Availability of liquid crystalline materials as organic polycrystalline semiconductors for TFT applications", 3rd International Symposium on the Emerging Materials for Nano Bio Technology (Seoul, Korea, 2008 年 11 月)
  14. A. Ohno and J. Hanna, "Charge Transport in Organic Materials with Small Energetic Disorder", 2008 MRS Fall Meeting (Boston, USA, 2008 年 12 月)
  15. K. Nakano, H. Iino, and J. Hanna, "TFT and bulk mobilities in liquid crystalline quaterthiophene derivatives", Fifth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE5) (宮崎, 2009 年 3 月).
  16. A. Ohno and J. Hanna, "Effect of energetic disorder due to Carrier-Dipole Interaction in the Layer Structure of Molecular Alignment with Orientational Order", Fifth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE5) (宮崎, 2009 年 3 月).
  17. 呉 江, 臼井孝之, 大野 玲, 半那純一, "Dimer 構造をもつ Biphenyl 誘導体の合成と液晶性および電荷輸送特性の評価", 第 13 回液晶化学研究会シンポジウム (神奈川, 2009 年 5 月)
  18. 高屋敷由紀子, 吉澤仁, 飯野裕明, 半那純一, "Phenylene 系液晶物質の合成と液晶性および電荷輸送特性の評価", 第 13 回液晶化学研究会シンポジウム (神奈川, 2009 年 5 月)
  19. 小西昇一, 飯野裕明, 半那純一, "マイクロ相分離を利用した液晶性有機半導体のチャージドローピング", 第 13 回液晶化学研究会シンポジウム (神奈川, 2009 年 5 月)
  20. J. Hanna, "Charge carrier transport properties of chiral, racemic, and achiral  $\square$ - $\square'$ -Dialkoxydifluoro terphenyl derivatives", 12th international conference on ferroelectric liquid crystals (Zaragoza, Spain, 2009 年 9 月)
  21. A. Ohno and J. Hanna, "Effect of Dipoles on Charge Carrier Transport Properties in

- Layer-Structured Molecular Systems”, 2009 MRS Fall Meeting (Boston, USA, 2009年12月)
22. J. Wu, T. Usui, and J. Hanna, “Charge Carrier Transport Properties in Smectic Glassy Phase of Branched Phenynaphthalene Derivative”, 2009 MRS Fall Meeting (Boston, USA, 2009年12月)
  23. 大野玲, 半那純一, “液晶の配向秩序性と電荷輸送に係わる状態密度分布の関係”, 第57回 応用物理学関係連合講演会(神奈川, 2010年3月)
  24. A. Ohno, D. Uchiyama, and J. Hanna, “How Does the Orientational Disorder affect Charge-carrier Transport in Ordered Molecular Materials”, 2010 MRS Spring Meeting (San Francisco, USA, 2010年4月)
  25. J. Wu, T. Usui, and J. Hanna, “Synthesis of Novel Smectic Glassy Liquid Crystals and Their Characterization of Charge Carrier Transport Properties”, 2010 MRS Spring Meeting (San Francisco, USA, 2010年4月)
  26. 呉江, 白井孝之, 半那純一, “液晶ガラス相を発現する Phenyl naphthalene 誘導体の合成とおよびその電荷輸送特性の評価”, 第14回液晶化学研究会シンポジウム(東京, 2010年6月)
  27. 飯野裕明, 小堀武夫, 大野玲, 半那純一, “液晶物質の結晶相と液晶相における移動度の支配因子”, 第14回液晶化学研究会シンポジウム(東京, 2010年6月)
  28. H. Iino, T. Kobori, K. Nakano, and J. Hanna, “Liquid crystallinity in organic field effect transistor materials”, 23rd international liquid crystals conference (Krakow, Poland, 2010年7月)
  29. H. Iino, T. Kobori, K. Nakano, and J. Hanna, “Liquid crystalline thin films as a precursor for polycrystalline thin films aimed at field effect transistors”, 23rd international liquid crystals conference (Krakow, Poland, 2010年7月)
  30. Y. Takayashiki, A. Ohno, H. Iino, and J. Hanna, “Charge carrier transport properties of p-phenylene derivatives”, 23rd international liquid crystals conference (Krakow, Poland, 2010年7月)
  31. T. Usui, Y. Takayashiki, and J. Hanna, “Synthesis and liquid crystalline properties of terphenyl analogs containing nitrogen atoms”, 23rd international liquid crystals conference (Krakow, Poland, 2010年7月)
  32. A. Ohno, D. Uchiyama, and J. Hanna, “Hopping transport of charge carriers limited by order parameter”, 23rd international liquid crystals conference (Krakow, Poland, 2010年7月)
  33. 飯野裕明, 半那純一, “液晶相を利用した多結晶薄膜の作製とトランジスタ応用”, 第15回液晶化学研究会シンポジウム(東京, 2011年6月)
  34. H. Iino, T. Kobori, T. usui, and J. Hanna, “Highly Thermal Stability for Polycrystalline Thin Film Transistors of Soluble BTBT Derivatives Having Highly Ordered Liquid Crystal Phase”, 11th European Conference on Molecular Electronics, (Barcelona, Spain, 2011年9月)
  35. K. Nakano, H. Iino, T. Usui, and J. Hanna, “Controlled Molecular Orientation in Organic Solar Cells”, 2011 MRS Fall meeting (Boston, USA, 2011年11月)
  36. A. Ohno, and J. hanna, “Role of Diagonal Disorder on Density of States as a Function of Order Parameters in Organic Semiconductors”, Mat. Res. Soc., Spring Meeting, San Francisco, (April 10, 2012).
  37. H. Iino and J. Hanna, “(Solution-processed polycrystalline thin film OFETs fabricated with liquid crystalline thin films as a precursor”, 1st International Symposium on self-organizing molecular semiconductors, Tokyo (Feb.21-22, 2012).
  38. H. Iino, T. Usui, Ta. Kobori, and J. Hanna, “Enhanced thermal stability in solution-processed OFETs featured by highly ordered liquid crystal phase”, 1st International Symposium on self-organizing molecular semiconductors, Tokyo (Feb.21-22, 2012).

39. H. Iino, T. Usui, T. Kobori, A. Ohno and J. Hanna, "Control of conductivity in liquid crystalline material using micro phase separated structure", Ist International Symposium on self-organizing molecular semiconductors, Tokyo (Feb.21-22, 2012).
40. H. Iino and J. Hanna, "Bulk mobility in liquid crystalline phases of Benzothienobenzothiophene derivatives", Ist International Symposium on self-organizing molecular semiconductors, Tokyo (Feb.21-22, 2012).
41. S. Matsudo, H. Iino, and J. Hanna, "Charge Transport in Organic Liquids Doped with Chemical Impurities", Ist International Symposium on self-organizing molecular semiconductors, Tokyo (Feb.21-22, 2012).
42. S. Matsudo, H. Iino, and J. Hanna, "Improved Luminance in Electrochemiluminescent Cells in Balanced Effective Concentration of Cations and Anions", Ist International Symposium on self-organizing molecular semiconductors, Tokyo (Feb.21-22, 2012).
43. A. Ohno and J. Hanna, "Disorder model based on Marcus hopping rate for charge carrier transport in liquid crystals", Ist International Symposium on self-organizing molecular semiconductors, Tokyo (Feb.21-22, 2012).
44. A. Ohno and J. Hanna, "Effect of dipoles on carrier transport of self organizing molecular semiconductor", Ist International Symposium on self-organizing molecular semiconductors, Tokyo (Feb.21-22, 2012).
45. A. Ohno and J. Hanna, "Molecular Design led by quantum chemical calculation",
46. A. Ohno and J. Hanna "Extraction of Trap Distribution in Smectic Liquid Crystals by Time-of-Flight Spectroscopy", Ist International Symposium on self-organizing molecular semiconductors, Tokyo (Feb.21-22, 2012).
47. Y. Takayashiki, T. Kida, H. Iino, and J. Hanna, "Synthesis and characterization of ferroelectric liquid crystalline p-terphenyl derivatives and their carrier transport properties", Ist International Symposium on self-organizing molecular semiconductors, Tokyo (Feb.21-22, 2012).
48. M. Higuchi, S. Hoshi, T. Kida, Y. Takayashiki, H. Iino, and J. Hanna, "Efficient carrier injection at the interface of a ferroelectric liquid crystal/electrodes and its application to light-emitting diodes", Ist International Symposium on self-organizing molecular semiconductors, Tokyo (Feb.21-22, 2012).
49. K. Nakano, H. Iino, Y. Takayashiki, T. Usui, and J. Hanna, "Organic Light-emitting Cells with Smectic Liquid Crystalline Material", Ist International Symposium on self-organizing molecular semiconductors, Tokyo (Feb.21-22, 2012).
50. K. Nakano, H. Iino, Y. Takayashiki, T. Usui, and J. Hanna "Improved Efficiency and Molecular Orientation in Thermally Annealed Bulk Hetero-junction Solar Cells with Smectic Liquid Crystalline Material", Ist International Symposium on self-organizing molecular semiconductors, Tokyo (Feb.21-22, 2012).

#### (4)知財出願

##### ① 国内出願 (12 件)

1. ネマチック液晶性有機半導体材料、半那純一、徳永圭治、飯野裕明、(独)科学技術振興機構、2007.9.2、2007-258060
2. 有機半導体素子の製造方法、冨野 健、松岡雅尚、鈴木智美、前田博己、大日本印刷株式会社、2008.1.22、2008-011500
3. 有機半導体素子の製造方法、および有機半導体素子、鈴木智美、冨野 健、前田博己、大日本印刷(株)、2008.08.05、2008-202101
4. 液晶性有機半導体素子、半那純一、木田賢弘、高屋敷由紀子、東京工業大学、2008.9.1、2008-223746
5. 有機半導体素子、および有機半導体素子の製造方法、藤本慎也、冨野健、前田博己、鈴木智美、大日本印刷(株)、2008.09.30、2008-254081

6. 有機半導体素子の製造方法、冨野 健、松岡雅尚、鈴木智美、前田博己、大日本印刷株式会社、2009.1.19、2009-008852
7. 液体性有機半導体、半那純一、徳永圭治、飯野裕明、(独)科学技術振興機構、2009.9.16、2009-214717

②国外出願 (2 件)

③その他の知的財産権

#### (5)受賞・報道等

##### ①受賞

1. 飯野裕明「液晶材料の電荷輸送特性」、平成 19 年 日本写真学会 進歩賞、(2007 年 5 月)
2. 大野 玲「モンテカルロシミュレーションを用いた液晶材料の電荷輸送特性の評価」日本画像学会 研究奨励賞、(2008 年 6 月)
3. 半那純一「液晶性有機半導体材料に関する研究」、日本画像学会(第 16 回) 学会賞、(2009 年 6 月)
4. 半那純一「大面積薄膜半導体材料の開発」、第 3 回応用物理学会フェロー表彰、(2009 年 9 月)
5. 大野 玲、「Analysis of Trap Distribution Using Time-of Flight Spectroscopy」、応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会奨励賞、(2009 年 9 月)
6. 安 玄洙、大野 玲、半那純一、「Impurity effects on charge carrier transport in various mesophases of smectic liquid crystals」、2009 年度日本液晶学会 論文賞、(2009 年 9 月)
7. 飯野裕明、「高移動度を実現する液晶性有機半導体の分子設計(II)-BTBT 誘導体-」、2011 年日本写真学会年次大会 若手優秀賞、(2011 年 5 月)
8. 半那純一「液晶性有機半導体の創成とデバイス応用に関する先駆的研究」、2011 年度日本液晶学会学会賞 業績賞(学術分野)、(2011 年 9 月)

##### ②マスコミ(新聞・TV等)報道

1. 日経産業新聞 2008 年 7 月 8 日 11 ページ(液晶性有機半導体の開発に関する紹介記事)
2. 日経産業新聞 2011 年 3 月 9 日 7 ページ「有機半導体 薄膜作製精度良く 東工大 真空不要、液晶で塗布」
3. 日経産業新聞 2011 年 8 月 25 日 11 ページ、「有機導電性材料 耐熱 210 度に改良 東工大 大気中で基板に印刷 電子ペーパー向け視野」

##### ③その他

本研究成果を国際総合印刷機材展にて出展した

#### 1. International Graphic Arts Show (IGAS2007)

小間番号:W517

出展者名:東京工業大学 理工学研究科附属 像情報工学研究施設 半那研究室

期間:2007 年 9 月 21 日から 9 月 27 日(計 7 日間)

会場:東京ビックサイト

#### 2. International Graphic Arts Show (IGAS2011)

小間番号:E6-68S

出展者名:東京工業大学 像情報工学研究所 半那研究室

期間:2011 年 9 月 16 日から 9 月 21 日(計 6 日間)



会場:東京ビックサイト

#### (6)成果展開事例

##### ①実用化に向けての展開

- ・ セミナー、学会の研究会などを通じて、研究者に対し本研究で開発した液晶材料の分子設計法について紹介を行っている。

##### ②社会還元的な展開活動

本研究で得られた成果について、2007年、2011年の2回IGAS(International Graphic Arts Show)という国際印刷機材展に出展し、各50～60名程度の観客を集めた。

- ・ 大学が行なう、平成23年度 公開講演会「東工大の最先端研究」において一般向けに本研究成果について、2012年2月1日に講演を行った。
- ・ 如水会員向け連続講演会「一橋フォーラム」「文理共鳴・東工大の最先端科学技術」において、本研究成果に関わる講演を平成24年6月に行う予定である。

## §6 研究期間中の主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2007年 9月21日 ～27日	International Graphic Arts Show (IGAS2007)	東京ビックサイト	展示来観者 50～60 名	液晶性有機半 導体のプリンテ ッドエレクトロ ニクスへ分野へ応 用展示
2011年 9月16日 ～21日	International Graphic Arts Show (IGAS2011)	東京ビックサイト	展示来観者 50～60 名	液晶性有機半 導体のプリンテ ッドエレクトロ ニクスへ分野への 応用の展示
2012年2 月1日	公開講演会「東工大 の最先端研究」	東京工業大学田町 キャンパス・イノ ベーションセンタ ー 国際会議室	一般 89名	一般の方を対 象とした最新 の研究成果の 紹介
2012年2 月21～22 日	第1回液晶性有機半 導体国際シンポジウ ム(公開)	東京工業大学蔵前 会館ホール	111名 (企業29社、40名)	国内4名、国外 7名の主要な研 究者を招いて、 最新の研究成 果報告と議論

## §7 結び

本研究では、得られた基礎的な研究成果をもとに、有機トランジスタ(FET)、および、有機 EL素子の試作を通じて、従来の材料を用いて作製されるデバイスに匹敵する特性を実現し、その展開の可能性を実証することを目指した。研究の実施に当たり、材料、基礎物性、デバイス応用と相互に得られた結果を研究に参加した研究者間で情報の共有とフィードバックを絶えず行い、研究を進めた。その結果、材料の分子設計指針が確立でき、有機トランジスタの試作では液晶性を活用した簡易なプロセス技術を用いて、従来のデバイス特性と同等以上の特性が実現され、さらに、

実用性を備えた新規有機トランジスタ材料の開発に成功し、ほぼ当初の目標は達成できたと考えている。一方、有機 EL 素子については、液晶材料の特質を生かすため、あえて、単層型で、かつ、ミクロンオーダーの膜厚を持つ有機 EL 素子の実現にこだわり、研究を進めてきた。それは、この技術が完成すれば、液晶セルに液晶物質を注入するだけで有機 EL 素子や有機 EL 照明が実現する工業的に有用な技術の実現が期待できるからである。実際の研究は、有機トランジスタの開発に比べ、かけた時間が少ないため、現状、得られたの成果は、明所での発光を確認できるレベル（数十  $\text{cd}/\text{m}^2$ ）の発光に留まり、従来の有機 EL 素子のレベルには遠く及ばない。開発した有機 EL 素子の特性は電極材料から液晶材料に電子の注入量に律速されており、今後、この問題点の克服を目指した検討が必要である。