

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  
平成25年4月～平成26年3月

研究代表者：半那 純一  
((国)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、実施者らの従来の研究を発展させ、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、素子の試作を通じて研究成果を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、協力して研究を進めた。

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应用す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、液晶物質を有機半導体材料として液晶薄膜、及び、多結晶薄膜の形態でデバイスに利用する際の、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に匹敵する  $0.3\sim 0.5\text{cm}^2/\text{Vs}$  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、確立した分子設計指針をもとに、高次スメクチック相を発現する液晶性 FET 材料 (Ph-BTBT-10) を開発した。この材料は、 $200^\circ\text{C}$  を超える耐熱性と 30 素子平均で  $3\pm 0.7\text{cm}^2/\text{Vs}$  の高移動度を併せもつ、現状で最も実用に近い材料と考えられる。追加支援の下で実施された研究によって、この材料はプロセスの工夫により 20 素子の平均移動度  $16.6\text{cm}^2/\text{Vs}$  (最大  $21.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) を達成したばかりでなく、均一性、表面モフォロジーに優れた多結晶膜の作製温度を  $40^\circ\text{C}$  まで低温することに成功した。

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複合機能材料の開発を行い、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 基を用いた化学修飾による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得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、新たに合成した液晶材料は 180 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にらみ、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。プロセス上の要請に基づいて、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高移動度トランジスタ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:  $1.6\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) を実現した。さらに、それを用いたリングオシレータの試作を行い、18KHz までの動作を確認した。

## (2) 顕著な成果

### <優れた基礎研究としての成果>

#### 1. 液晶物質の有機半導体としての有用性の実証

概要: 液晶薄膜において現状で非結晶物質中で世界最高の  $0.5\text{cm}^2/\text{Vs}$  の高いバルク移動度の実現、新たな機能性有機半導体への展開につながる、強誘電性液晶性有機半導体、および側鎖末端に水酸基を有する液晶物質における顕著な電荷注入効果、起電力効果の発見、さらに、有機トランジスタ及び配向性 Bulkheterojunction 型太陽電池に応用可能な高品質な多結晶薄膜の作製を実現し、液晶物質の新規有機半導体材料としての高いポテンシャルを実証した。

#### 2. 液晶相における電荷輸送特性のモデル化

概要: 揺らぎをもつ 2 次元の分子凝集層を特徴とするスメクチック液晶相における、隣接分子間ミクロスケールの電荷移動速度を Marcus の速度式で、分子凝集体としての伝導に関わる状態密度の分布を Disorder Model で記述した電荷輸送モデルを構築し、実験的に得られるスメクチック相の電荷輸送特性を再現することに成功した。ミクロスケールの電荷移動速度を決定する Transfer Integral、Reorganization Energy を量子化学的に計算することにより、個々の分子構造を反映した電荷輸送特性をモデル化し、その特性の予測を可能にした。これは、最終的に、配向秩序をパラメータとする非晶質物質から結晶物質に至る電荷輸送特性の統一的な理解へと通ずるものである。

#### 3. 有機液体におけるイオン伝導の起源の解明と電子伝導の確立

概要: 従来の成果である配向秩序の低いスメクチック相における電子伝導に加えて、さらに液体性の強いネマチック相、分子配向を示さない等方相においても、本因的な伝導が電子性であることを実証した。この事実をさらに普遍化し、基本的に液体物質における本因的な伝導は電子性で、しばしば観測されるイオン伝導は不純物分子のイオン化による外因的な伝導であることをトルエンをモデルとして実験的に明らかにした。さらに、この新規な知見を基に、従来、困難であった有機半導体における ppm オーダーの不純物を検出し、その濃度を見積もる基盤を構築し、これを可能にした。

### <科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

#### 1. 高移動度、高耐熱性、高信頼性を実現する有機トランジスタの開発

概要: 液晶薄膜を前駆体とする高品質な多結晶薄膜の作製プロセス技術、高次スメクチック相を発現する有機トランジスタ材料 (Ph-BTBT-10) の開発、短時間熱アニールによる結晶構造転移を利用した有機トランジスタの高移動度化技術の開発により、素子間のばらつきが少なく、多結晶膜にもかかわらず  $10\text{cm}^2/\text{Vs}$  を超える (平均  $16.6\text{cm}^2/\text{Vs}$  @ 12 素子, 最大  $21.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) 高移動度、 $200^\circ\text{C}$  までの高耐熱性を併せ持つ実用性の高い有機トランジスタを実現した。

#### 2. 高次スメクチック相を発現する液晶物質の分子設計指針

概要: 液晶相で最も高い移動度を示す高次スメクチック相を発現する液晶分子を設計するための基本的な指針を明らかにし、その指針をもとに合成した異なる物質において  $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$  を超える高い移動度を実現した。この指針は有機トランジスタ材料の耐熱性の改善に活用され、前述の通り、高い耐熱性と高移動度を併せ持つ有機トランジスタ材料を実現した。さらに、液晶相が発現する温度の低温化と液晶相温度領域の拡大のための分子設計指針も明らかにし、液晶物質を有機半導体として液晶相で利用する際の分子の設計指針

を確立した。一例として、200℃から-100℃以下までの 300K を超える温度領域において、単一の液晶相 (SmE 相) を発現し、常温で 0.5cm<sup>2</sup>/Vs もの高い移動度を有する液晶物質を実現した。

### 3. 液晶薄膜を前駆体とする高品質な多結晶薄膜の作製

概要：液晶分子の自己組織性と液晶相の示すソフトな分子凝集体としての特性を活用して、液晶相温度で溶液塗布を行なうことにより作製される均一な液晶薄膜を結晶薄膜の前駆体として利用し、それを冷却・結晶化させることにより、均一性と分子ステップが観測できるほどの表面平坦性に優れた多結晶薄膜の作製プロセスを考案した。この成果は実用的には素子間のばらつきの少ないトランジスタの作製を可能にした。成果は高い IF を持つ Advanced Materials に掲載された。さらに、追加支援による研究ではこの低温化に挑み、40℃までの低温化を実現した。

## § 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、一つずつ研究の成果を積み上げながら3年間の基礎研究を通じて得られた成果を後の2年間につなげ、目標の達成を目指し研究を進めた。その結果、研究を通じて蓄積された個々の知識が点から線へ、そして、面へと次第につながり、最終年度にそれが結実し、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性の高い新材料の開発はその大きな成果である。

さらに、プロジェクト終了後、平成25年から1年間追加支援を受け、液晶物質の液晶発現温度の低温化と発現温度領域の拡大に関する新たな指針を得ることに成功したばかりでなく、開発したトランジスタ用液晶材料の特性改善（FET 移動度 $>10\text{cm}^2/\text{Vs}$ ）と膜作製プロセスの低温化（ $\sim 40^\circ\text{C}$ ）を達成した。

### (2) 新たに追加・修正など変更した研究構想

中間評価において指摘を受けた最終成果に向けての取り組み方については、計画通り、当初の3年間は基礎研究の積み上げを行い、その後、積み上げた基礎研究の成果を展開することにより、掲げた目標を達成することができた。一方、参加チームとの連携とそこで期待されるリーダーシップの発揮については、後半の2年間、開発した材料を用いたトランジスタの試作、それを用いた回路作製による研究成果の実証を進めるなかで、チームの連携とその役割に留意した。

### § 3 研究実施体制

(1)研究チームの体制について

#### ①「東工大」グループ

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 H25.4～H26.3
飯野裕明	同上	助教	H18.10～H24.3 H25.4～H26.3
大野 玲	同上	特任准教授	H18.10～H24.3 H25.4～H26.3
安 玄洙	同上	産学連携研究員	H18.10～H19.3
臼井孝之	同上	産学連携研究員	H19.4～H24.3 H25.4～H26.3
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	H19.4～H24.3
高垣秀次	東邦薬科大学	産学連携研究員	H22.4～H23.3
岡村 寿	東京工業大学 像情報工学研究所	産学連携研究員	H25.4～H26.3
国井正文	東京工業大学 像情報工学研究所	産学連携研究員	H25.4～H26.3
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 H25.4～H26.3
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 H25.4～H26.3

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

#### ②「大日本印刷」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
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

研究項目

- ・ 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 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 (東京工業大学 半那グループ)

#### (1)研究実施内容及び成果

##### 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や正孔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)において、液晶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、高次の配向秩序をもつ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液晶分子が凝集した分子層内の配向が秩序化するため、分子間距離が縮小し、分子層内の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) 相などの高次の配向秩序をもつ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 180 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  $\pi$ -電子共役系のサイズがある程度になると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が見られ、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こと、また、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 B<sub>hex</sub> 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  $5\sim6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  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、液晶相の安定化を図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移動度を向上させたと考えられた。

一方、同一の基本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、移動度が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った。そこで、液晶性の発現に関わる分子構造について、これまでに得られた知見をもとに、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。

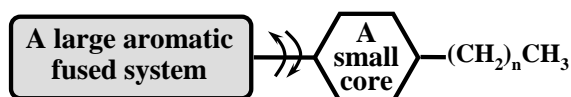


図1 高次の Sm 相の発現を目指す分子設計の考え方

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配置する。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実現できる。この特性は、液晶物質を多結晶薄膜として応用する際には、低温で液晶膜を作製でき、高い温度まで多結晶薄膜として利用できることから、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。

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 (ジアルキルBTBT) は、有機溶媒に対する溶解度が高く、溶液プロセスにより  $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$  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。しかし、100°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得られず、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。なぜなら、高次の液晶相を発現する物



質の場合、結晶化温度を超えてさらに温度が上がった場合でも、結晶に極めて近い固体様の高次の液晶相が発現するため、薄膜形状を維持できるからである。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 2 に示すように、いずれも均一な多結晶薄膜を得ることができた。これらの多結晶薄膜を 150℃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融解し液滴状に凝集する、150℃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た。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。これに加えて、図に示すように、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、モフォロジー的にもさらに均一性に良い多結晶膜を形成できることが明らかになった。

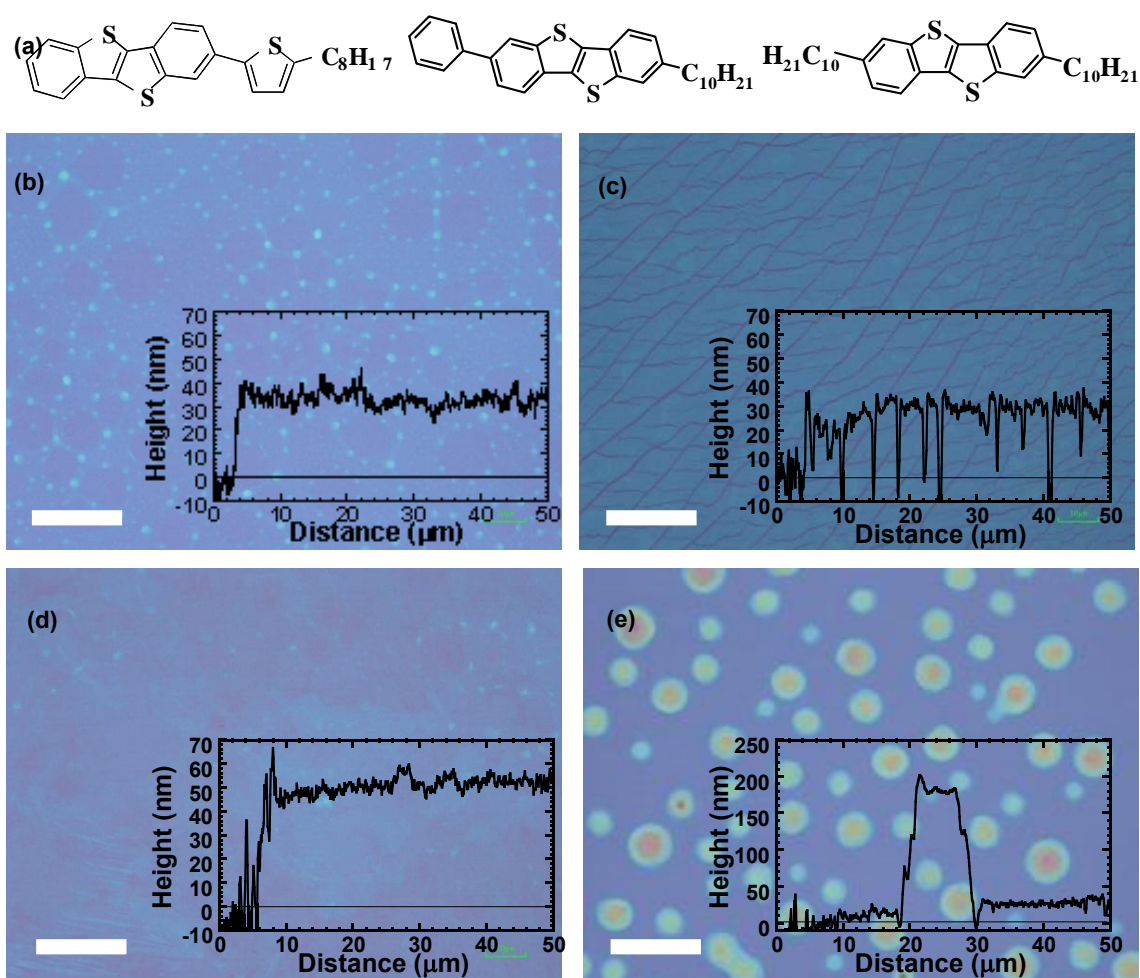


図 2 分子設計指針に基づいて設計した SmE 相を示す代表的な液晶物質を液晶温度でスピコート法により作製した多結晶薄膜(膜厚: ~50nm)の 150℃5 分間加熱処理前後の偏光顕微鏡像と共焦点レーザ顕微鏡により測定した膜の表面プロファイル  
(a) 化学構造 (左より、8-TP-BTBT, 10-BTBT-10, 10-BTBT-10)  
(b) 8-TP-BTBT(加熱後), (c) 10-BTBT-10 (加熱前), (d) 8-TP-BTBT(加熱後),  
(e) 10-BTBT-10(加熱後).

この理由は、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いことが確認できることから、体積収縮が抑制できることに因るものと考えられる。後述するように、熱酸化膜付きのシリコンウェハー上に製膜後、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-10FET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 $150^\circ\text{C}$ 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気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オーダー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でき、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3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、

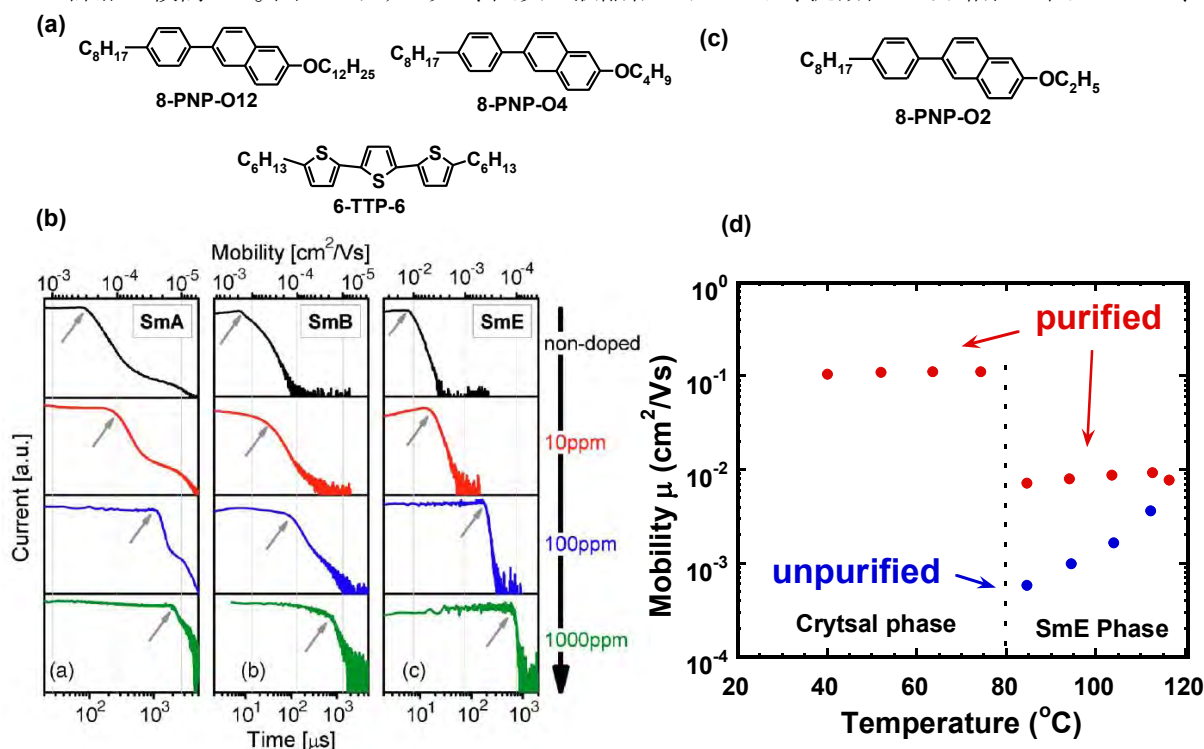


図3 材料の精製に関する検討結果

- (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

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。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が分かった。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た。

#### 4. 1. 3 複合機能材料の開拓

液晶性有機半導体、すなわち、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、新たな機能を付与することができれば、複合した機能を持つ新しい有機半導体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。

実現できた具体例の一つは、強誘電性の付与による著しい電荷注入の促進機能を備えた有機半導体である。強誘電性液晶は、高速応答可能なスイッチング機能を持つ液晶物質として、従来、表示素子に用いられた経緯がある。有機半導体としての視点から見ると、「液晶性」、「電荷輸送能力」、「強誘電性」を併せ持つ、多機能性材料とみなすことができる。この観点から、新たに材料を合成し、その特性を検討したところ、分極状態において、 $10^4\text{V/cm}$  以下の低電界にもかかわらず電荷注入の著しい促進効果を発現した。さらに、分極状態においては光起電力効果も観測された。

詳細は平成 24 年度版最終報告書を参照されたい。

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-Phenylnaphthalene 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

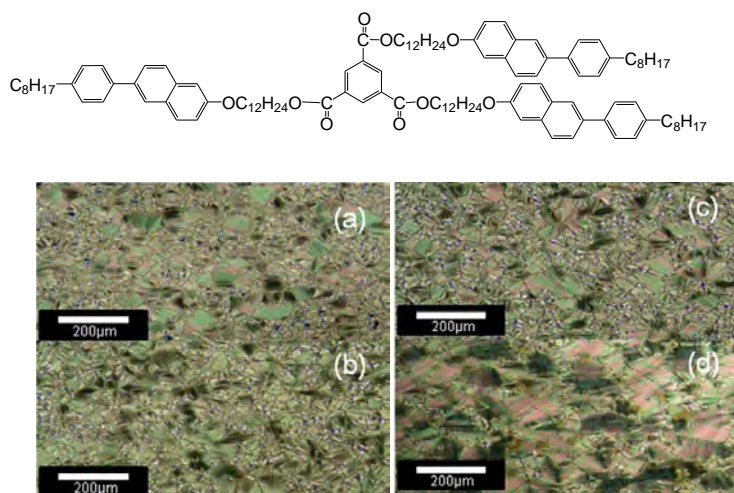


図 4 液晶ガラス相を示すトリエステル 20-PNP-8 の化学構造と液晶セル中で観察した各温度における偏光顕微鏡写真

(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)



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℃から106℃までSmA相を示し、106℃から77℃までSmBhex相を示す。図4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T<sub>g</sub>は60℃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位置づけられる。

## 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について明らかにした。

### 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-Phenylnaphthalene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5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

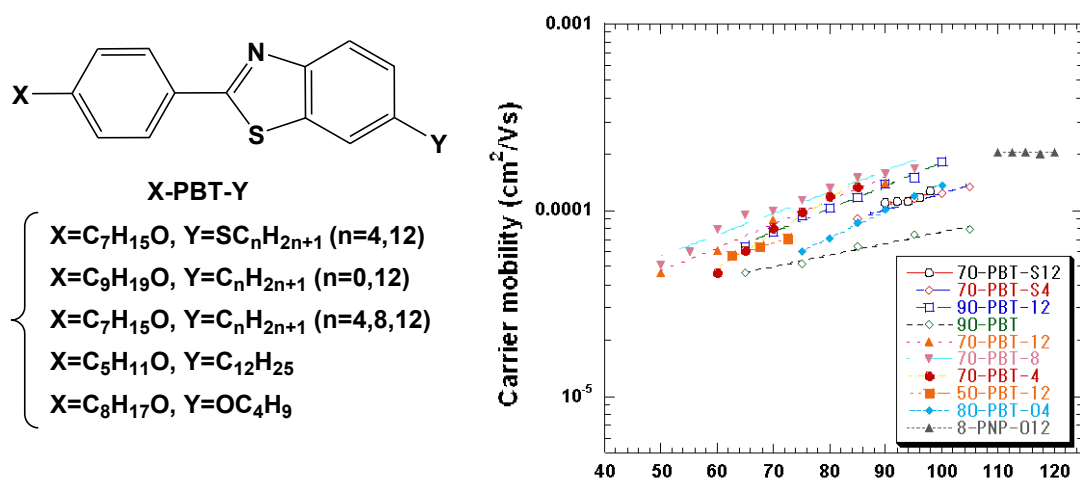


図5 モデル物質として用いた 2-phenylbenzothiazole 誘導体の分子構造とそのSmAにおける移動度の温度依存性

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な揺らぎが誘起され、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・温度に依存しないという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な揺らぎが電荷輸送特性を支配していると結論される。

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、 $\sigma$  にあたることもとに、双極子と秩序パラメータが局在準位の揺らぎにあたえる効果を見積もり、定式化を行った。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 6 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。

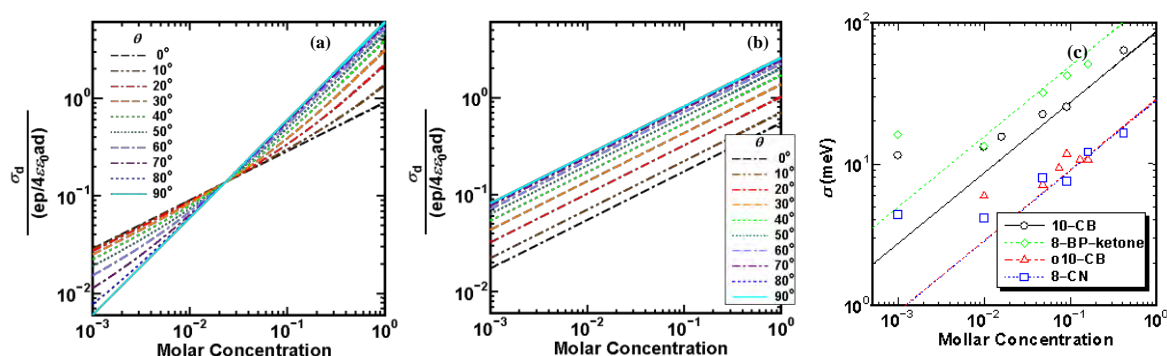


図 6 分子長軸に対する双極子の角度によって依存性が変化する場合のエネルギーの揺らぎの双極子ドーパント依存性。プロットは実験結果、曲線は理論計算値

図 7 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。

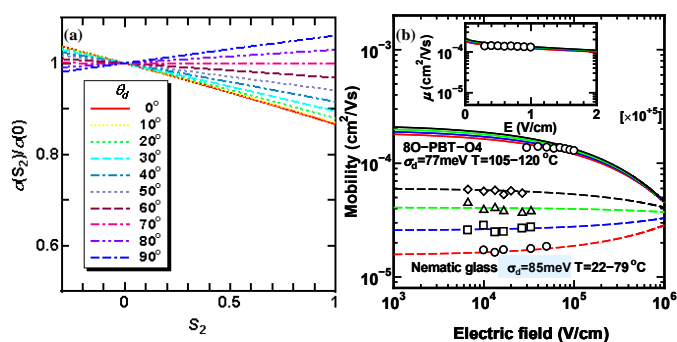


図7 分子長軸に対する双極子の角度によって依存性が変化する場合のエネルギーの揺らぎの双極子ドーパント依存性(a)と再現されたフェニルベンゾチアゾールやネマチックガラスなどネマチック相の移動度の電場依存。プロットは実験結果、曲線は理論計算値(b)

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、2-phenylnaphthalene 誘導体 (8-PNP-012) における移動度をシミュレーションした例では図8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。

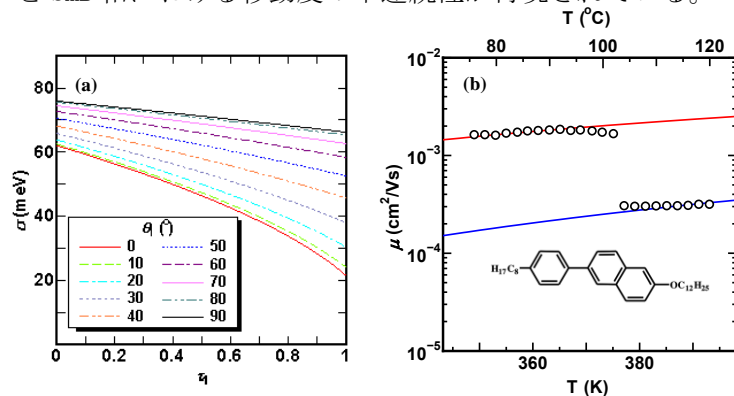


図8: エネルギーのディスオーダーの並進秩序依存性 8-PNP-012 の移動度の温度依存性。理論値(曲線)は実験値(プロット)を再現している。

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、電荷移動にかかわる分子間のトランスファー積分の違いを与え、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 120-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 120-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 9 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、分子軸周りの回転運動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と判断される。

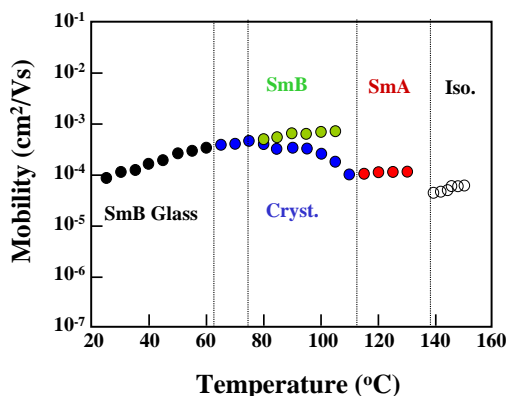


図 9 トリエステル 120-PNP-8 の等方相 (Iso)、SmA 相、SmB 相、SmB ガラス相、結晶相における移動度の温度依存性

#### 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、配向を示すものの、分子位置の秩序性はなく、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きた。これまでの低次スメクチック相における知見から、本因的な伝導を明らかにするためには、不純物濃度を ppm 以下に低減すればよい。そこで、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いいため、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 (80-PBT-04) 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、再結晶を繰り返し行っ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。

しかし、精製を繰り返すことにより、図 10 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、さら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。

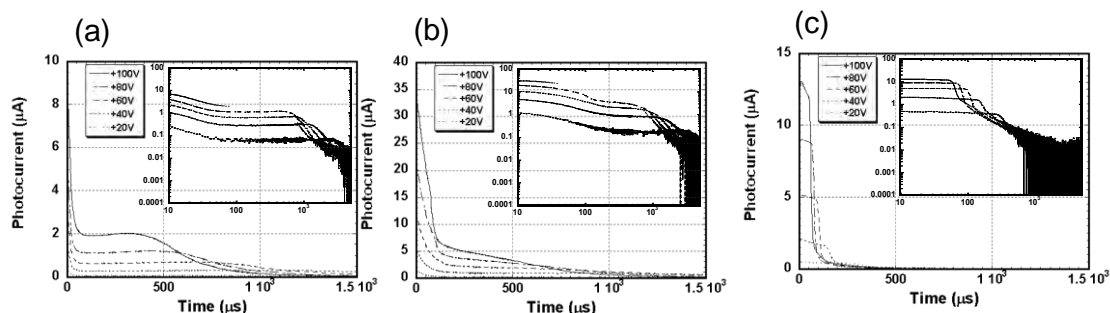


図 10 80-PBT-04 のネマチック相における過渡と光電流波形  
(a)精製前, (b)精製途中, (c)精製後.

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不純物が低減し、本来の電子伝導が観測されるようになったと考えることができる。さらに、粘性の低い炭化水素を用いた希釈実験から、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てみたが、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。

#### 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

本研究において、Time-of-flight 法による過渡光電流の測定は液晶物質における電荷輸送特性を理解するための多くのデータを与えた。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。そこで、実験的に測定された過渡電流波形から直接、トラップ準位の分布を解析する新しい手法を提案し、実際に、測定された過渡光電流から外因的なトラップ準位とともに、本因的な伝導に関わる状態密度分布を決定した。この結果は、電荷輸送モデルを用いたシミュレーションや低温域での移動度の温度・電場依存性から実験的に求められた状態密度分布と良い一致が見られた。詳細は平成 24 年度版最終報告を参照されたい。



#### 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 の速度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、凝集体におけるマクロスコピックな伝導をガウス型に分布した伝導準位を介した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 11 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。

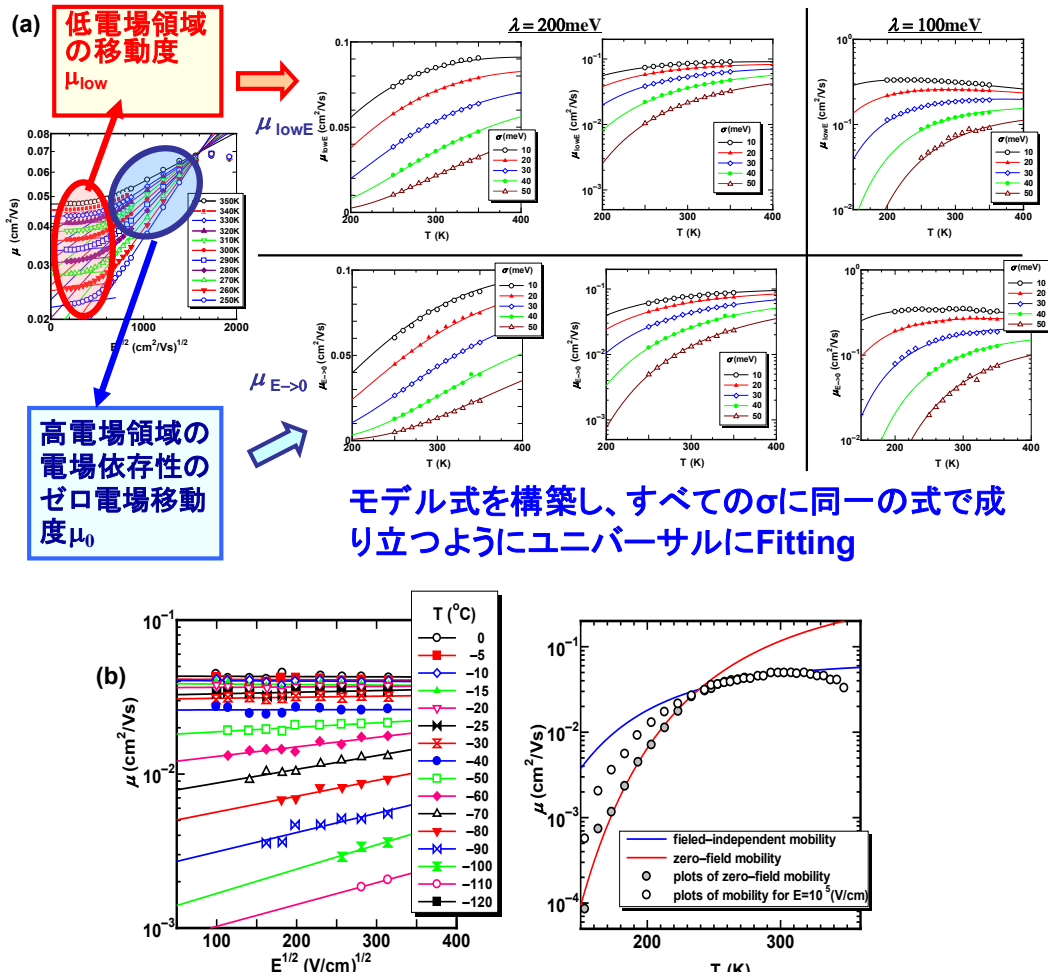


図 11 Marcus 式を導入したディスオーダーモデルの実行結果

- (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 1 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。

$$\mu = \mu_0 \left( \frac{J_{\text{eff}}}{\lambda} \right)^2 \left( \frac{\lambda}{k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{b\lambda}{k_B T} - \left( \frac{c\sigma}{k_B T} \right)^2 \right] \quad \text{式 1}$$

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となる。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、液晶凝集相における状態密度のエネルギー的な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ができ、解析が可能であった。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することから、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根拠を与える。したがって、本手法をもとに、量子化学計算とを組み合わせることで、化学構造からその液晶相における電荷輸送が予測でき、材料設計の指針を与えることが出来る。

#### 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、 $J_{\text{eff}}$  や再配置エネルギー、 $\lambda$  を量子化学計算から見積もることにより、液晶分子の個々の特質を反映した電荷輸送特性が検討できる。具体的な例として、Dimethylbenzothienobenzothiophene (1-BTBT-1) をモデルとして、重心間距離を固定し、相互の芳香環の角度を長軸周りに変化させることにより、分子相互の位置配置が  $J_{\text{eff}}$  に与える影響を見積もった。実際は、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、 $J$  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が、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  $\lambda$ 、 $J_{\text{eff}}$  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基盤を構築した。詳細は平成 24 年度版最終報告を参照されたい。

#### 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ン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デバイスに应用する場合、バルク伝導度と電極界面の電気特性の制御を考える必要が有る。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、スメクチック相における微視的な相分離構造、すなわち、 $\pi$ -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-Phenylnaphthalene 液晶 8-PNP-012 (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-Phenylnaphthalene 液晶に対しても移動度に影響を与えないことから、ドーピングされた 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-Phenylnaphthalene 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-Phenylnaphthalene 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。

#### 4. 3. 2 プロセス技術の開拓

以下に述べる課題は、東京工業大学の半那グループと大日本印刷（株）の前田グループが担当した。液晶性を活用したパターンニング技術の開発、素子分離技術、リングオシレータの試作は大日本印刷（株）の前田グループによる成果である。

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の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 12 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  $3^\circ$  から  $5^\circ$  付近の低角度の領域でのみ 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ができ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ことが指摘される。

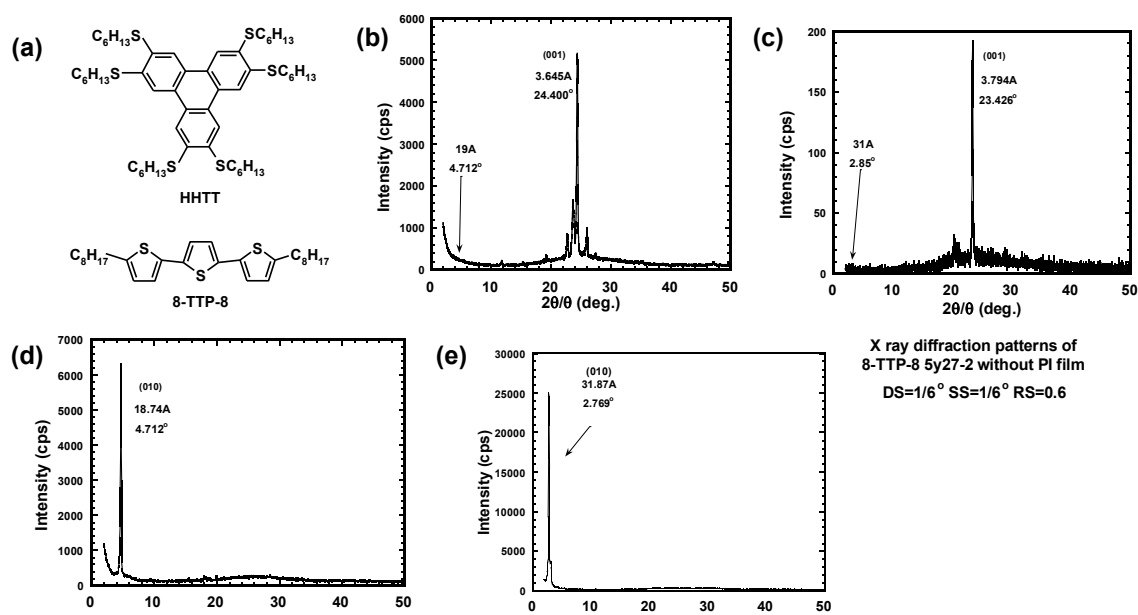


図 12 円盤状、棒状液晶物質の配向制御

- (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、再結晶化は起こらないため、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、液晶相を示す物質を用いて液晶相温度域で製膜した後に、冷却し結晶化させることにより、均一な液晶薄膜を前駆体として結晶膜を作製すれば、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 13 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期待したように、均一な多結晶薄膜が容易に作製できることが分かった。さらに、得られた多結晶薄膜は、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から、分子ステップが観測されるほど微視的にも、真空蒸着法により作製した多結晶膜に匹敵する、分子オーダーで平滑な表面性に優れた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。

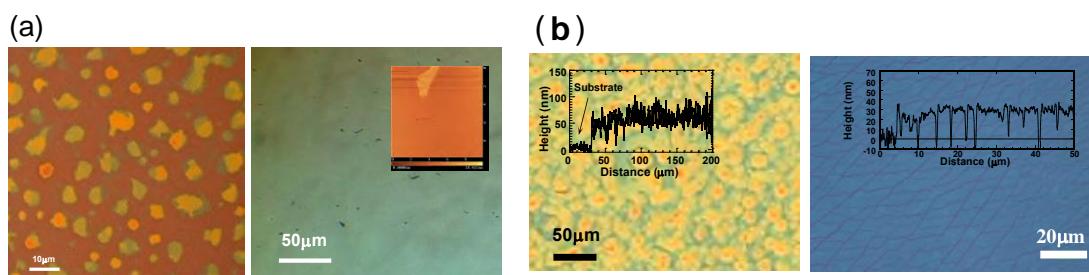


図 13 棒状液晶物質である 8-TTP-8(a)および 10-BTBT-10(b)の溶液をスピコートして作製した多結晶薄膜の偏光顕微鏡写真と AFM 像、共焦点レーザ顕微鏡により観測した表面モフォロジー (a)、(b)の左側の写真は室温でスピコートして作製した多結晶薄膜、右側の写真は液晶温度でスピコートして作製した多結晶膜

液晶薄膜を前駆体として、そのソフトな特性を活かして均一性と表面の平坦性に優れた多結晶薄膜を作製する新しい薄膜作製プロセスはトランジスタ等への応用した場合、素子ごとの特性のバラつきを抑え、高い性能を実現するのに有効である。しかしながら、液晶相温度での製膜には、基板、塗布装置等の温度を数十℃から 100℃付近まで上げる必要があり、実用的な応用の点からはその低温化が求められる。追加支援の下、行なった研究により、液晶温度で製膜した際に得られる均一性と表面モフォロジーに優れた多結晶薄膜は、溶媒の選択により、液晶相を発現する温度以下においても作製できることが明らかとなった。

実際に、有機半導体をデバイスに应用するためには、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 14 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。

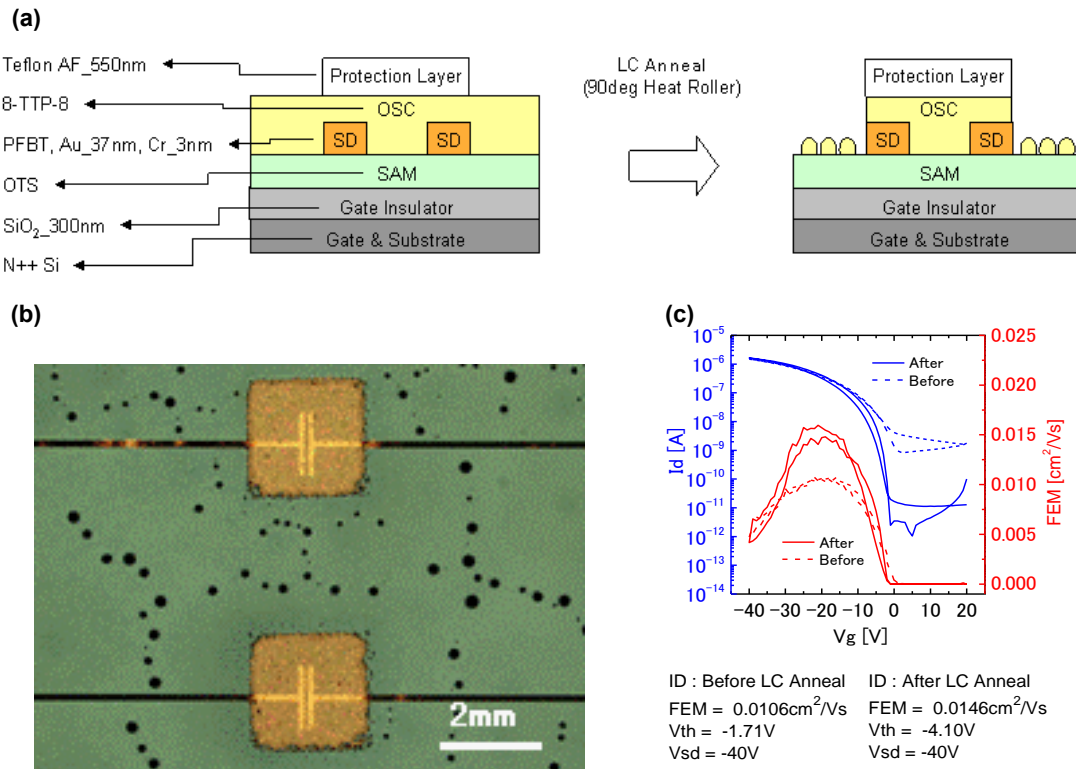


図 14 低次液晶相アニール処理によるパターンニング  
 (a) プロセスの概念図とボトムゲートボトムコンタクト型 FET の素子構造  
 (b) パターンニングを行った素子の顕微鏡像  
 (c) 作製した FET のパターンニング前後の FET 特性

図 14 (b)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、また結晶相や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 14 (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 15(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を行なう。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によって、チャ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 15(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が不十分であったためと考えられる。

図 15(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ニング方法として大変有望であることが示唆される。

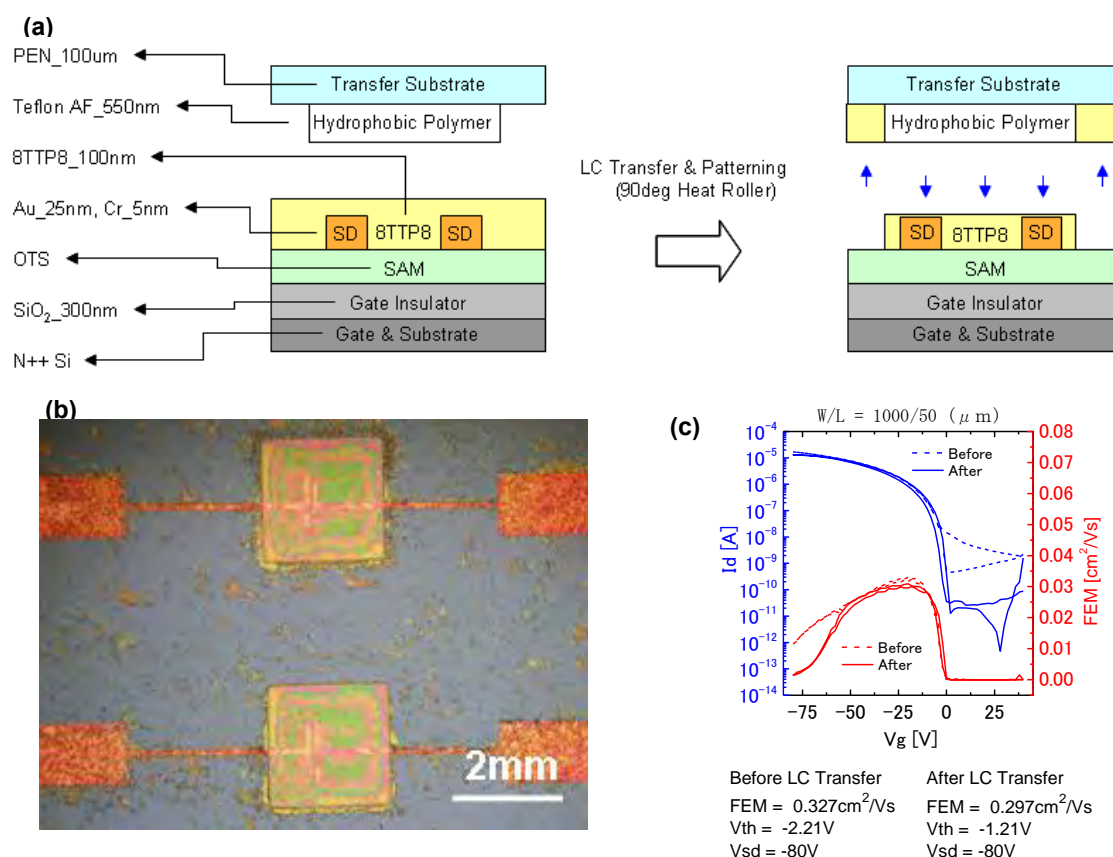


図 15 親疎水パターンによる転写

(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、図 16(a)に示す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 16 (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 16(b)に示すように、最小 20 μm 程度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 24(c)に本手法による 8-TTP-8 のパターニング前後の TFT 特性を示す。パターニング後もパター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ニング手法を開発できた。

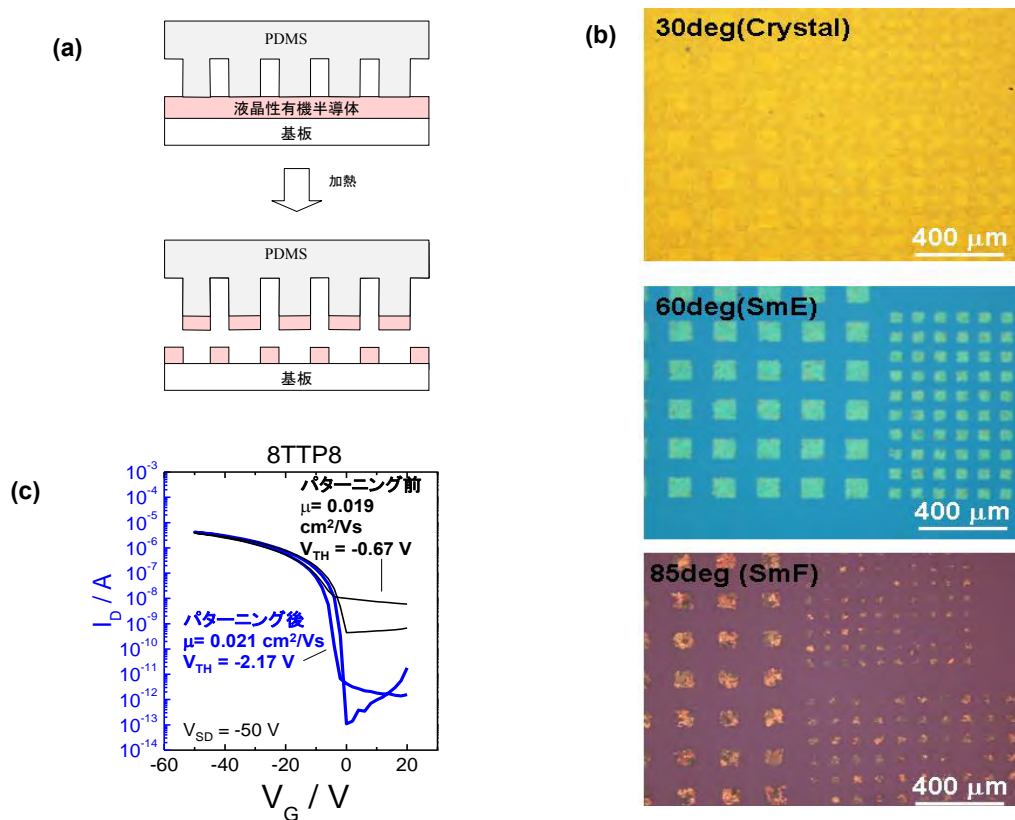


図 16 版を用いたパターニング

(a) プロセスの概念図

(b) 凹版を用いた 8-TTP-8 各液晶相でパターニングした際の形成されたパターン

(c) パターニング前後の 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。それぞれの飽和の領域の伝達特性を調べた結果を図 17 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  $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$  の高い移動度を示す。また、素子間の移動度のばらつきも小さい。一方、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。

高い移動度で知られる 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。

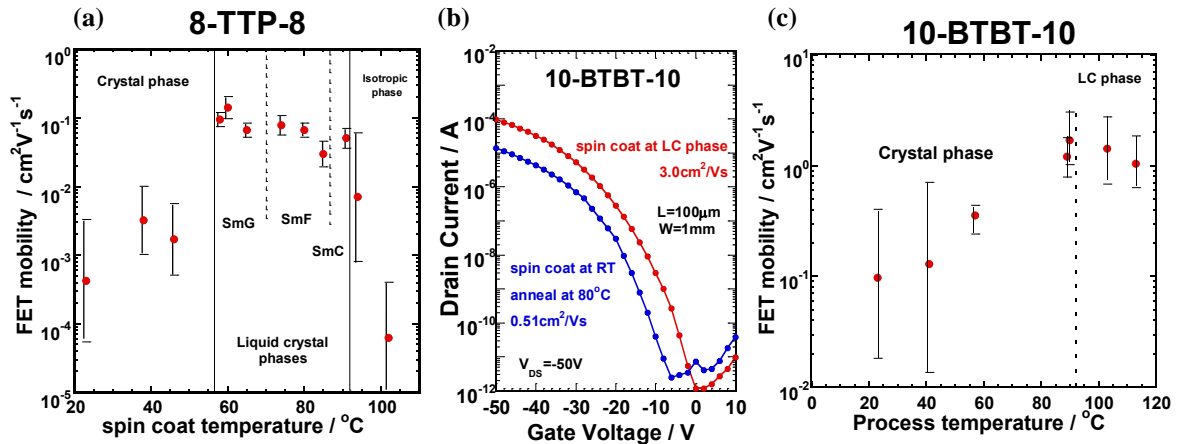


図 17 棒状液晶物質 8-TTP-8 および 10-BTBT-10 を用いて異なるスピコート温度において作製した多結晶薄膜を用いて作製した FET の特性

(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

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、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 18 (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  $3.3 \pm 0.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  で、最高値は  $5.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  まで達した。図 18 (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  $100^\circ\text{C}$  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  $140^\circ\text{C}$  を超える温度においても  $3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を超える移動度を保ち、少なくとも  $170^\circ\text{C}$  の熱ストレスを与えても素子は動作し、移動度は  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  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。

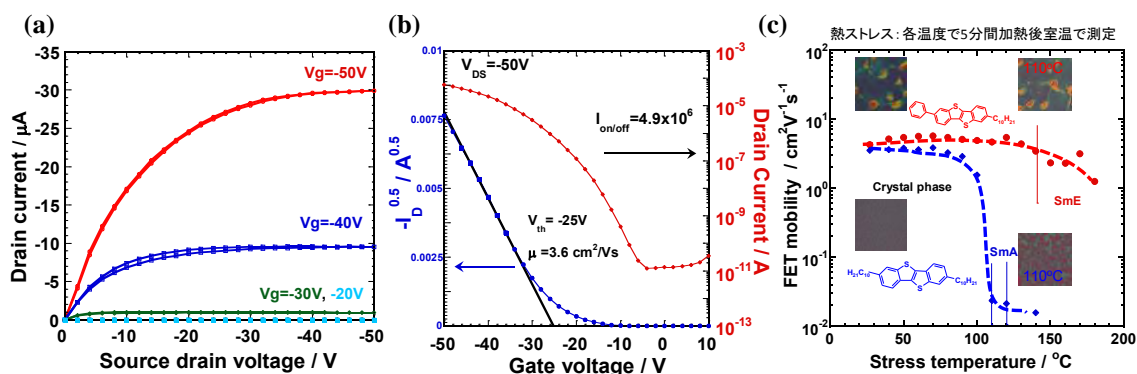


図 18 Ph-BTBT-10 を  $110^\circ\text{C}$  でスピコートして作製した多結晶薄膜を用いて作製した FET の特性

(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。

Ph-BTBT-10 の多結晶薄膜を用いて作製した Bottom-gate, top-contact 型トランジスタの特性は、図 29 に示したように、 $3 \sim 5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  の高い移動度が得られる。このトランジスタの特性のさらなる改善を目的として、膜作製プロセスを検討した結果、液晶相を経由して多結晶膜を成膜後、短時間、熱アニールを加えることにより移動度が大幅に改善できることを見出した。図から明らかのように  $70^\circ\text{C}$  以上の温度でアニールした場合、顕著な移動度の改善がみられる。1 例をあげると、 $120^\circ\text{C}$  5 分熱アニールを加えた場合、移動度は平均  $16.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、最大の移動度は  $21.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  に達した。

この移動度は酸化物半導体を用いた移動度に匹敵し、現在までところ、有機多結晶薄膜を用いて作製されたトランジスタのなかで、最も高い移動度であると考えられる。熱アニール前後の素子特性、多結晶膜の X 線回折測定の比較から、熱アニールに伴う移動度の改善の原因は、結晶膜の結晶性の改善や電極との接触抵抗の低減によるものではなく、結晶構造の変化に伴うものであることが明らかとなった。

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ンニングプロセスにより、パターン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  $1.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ( $L = 50 \text{ } \mu\text{m}$ ) で、図 19 に示すように、高移動度でかつばらつきの少ない素子が作製できた。この素子は  $10V_{DD}$  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  $18\text{KHz}$  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。

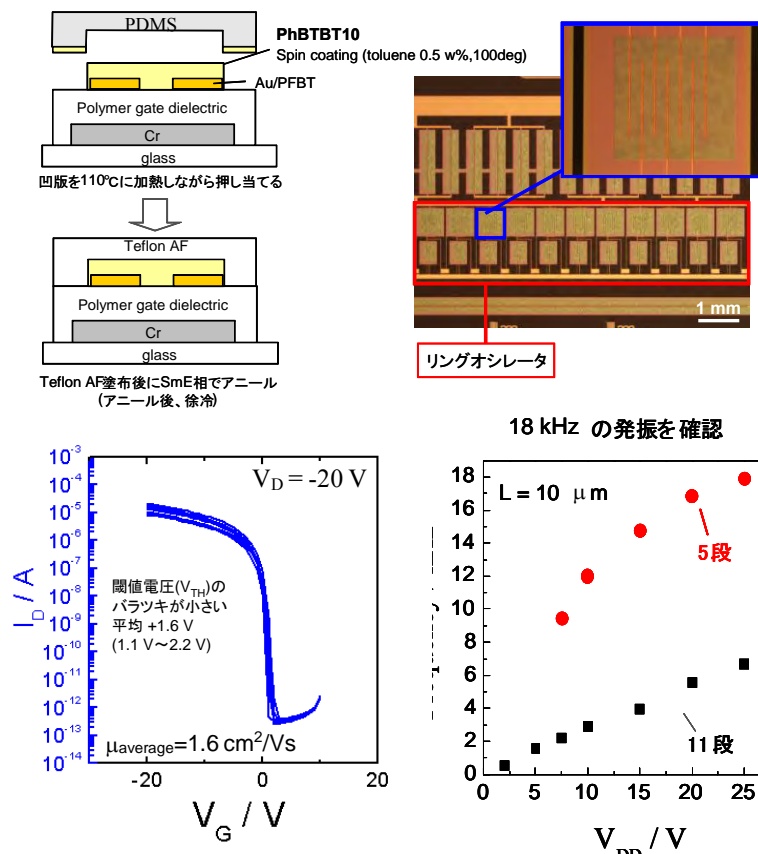


図 19 Ph-BTBT-10 を液晶温度で高分子絶縁膜上にスピコートして作製したボトムゲートボトムコンタクト型 FET

- (a) パターンニングプロセスとの概念図と FET の素子構造とその顕微鏡写真  
 (b) 16FET 素子の伝達特性 ETY 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

デバイスの試作による液晶性有機半導体の有効性の実証の具体例として、有機 EL 素子を取り上げ、液晶性有機半導体における両極性伝導の特徴を活かした単層型素子を試作し、その特性を評価した。モデル系として、phenylnatphthalene 誘導体 (8-PNP-012) と発光色素として、perylene diimide 誘導体を用いた多結晶薄膜系では  $65 \text{ cd}/\text{m}^2$  の輝度を得た。また、前述の強誘電性液晶性有機半導体と有機色素に液晶性ピロロピロールを用いた系では、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  $43 \text{ cd}/\text{m}^2$  の輝度 (電流効率  $0.56 \text{ cd}/\text{A}$ ) を得た。現状の実

用レベルの有機 EL 素子の特性から見れば極めて初歩的な成果であるが、電注入の改善を含めた素子特性の改善は今後の課題である。詳しくは平成 24 年度版最終報告書を参照されたい。

#### 4. 3. 3 有機太陽電池の試作

現在、広く検討されている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) 型構造を採用したもので、数%を超える高い変換効率が実現されている。更なる特性の向上を図るための BHJ 構造の課題は、材料の混合によるランダムな半導体材料の凝集に由来する乏しい電荷輸送特性の改善である。そこで、液晶性有機半導体の示す自己組織的な分子配向能を利用して配向秩序をもつ BHJ 型太陽電池を試作し、その有効性をドナー性の p 型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、アクセプタ性の n 型材料にフラーレン誘導体 (C<sub>61</sub>PCBM) を用いて、BHJ 型薄膜太陽電池を試作し、その特性と BHJ セルの分子配向について検討した。その結果、熱処理により分子配向の形成に伴い大幅な特性改善が見られ、その改善は分子配向の形成に伴う電荷輸送特性の改善によるものであることを実証した。詳細は平成 24 年度版最終報告書を参照されたい。

## § 5 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 3 件、国際(欧文)誌 30 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.*, **358**, 2516-2519 (2012).
25. Iino, Hiroaki; Kobori, Takeo; Hanna, Jun-ich, High Uniformity and High Thermal Stability of

- Solution-Processed Polycrystalline Thin Films by Utilizing Highly Ordered Smectic Liquid Crystals, *Jpn. J. appl. Phys.*, **51**, SI, 11PD02 (2012).
26. H. Iino, T. Kobori, J. Hanna, "Improved thermal stability in organic FET fabricated with a soluble BTBT derivative", *J. Non-Crystalline Solids*, **358**, 2516-2519 (2012).
  27. K. Nakano, H. Iino, T. Usui, Y. Takayashiki, and J. Hanna, "Charge Injection Enhanced by Guest Material in Molecularly Doped Liquid Crystalline Thin Films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 011701 (2012).
  28. K. Nakano, T. Kobori, Y. Takayashiki, H. Iino, and J. Hanna, "Organic Light Emitting Diode with Highly Ordered Polycrystalline Thin Film", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 05DC14 (2012).
  29. H. Iino, T. Kobori, J. Hanna, "High Uniformity and High Thermal Stability of Solution-Processed Polycrystalline", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 11PD02 (2012).
  30. K. Nakano, T. Usui, H. Iino, Y. Takayashiki, and J. Hanna, "Self-Organization in Bulk Heterojunction Solar Cells with Small Molecules", *Appl. Phys. Exp.*, **5**, 111701 (2012).
  31. 谷忠昭, 飯野裕明, 大野玲, 半那純一, "液晶性有機半導体 / 電極界面の電子構造 IV:液晶状態でのイオン化エネルギーの測定.", *日本写真学会誌*, **76**, 119-124 (2013).
  32. J. Hanna and A. Ohno, Charge carrier transport in liquid crystals, *Thin Solid Films*, **554**, 58-63 (2013).
  33. Liu, Xu-Ying; Usui, Takayuki; Iino, Hiroaki, and Jun-ichi Hanna, Phase transition, optical and photoconductive properties of bay-substituted benzoporphyrin derivatives, *J. Mat. Chem. C*, **48**, 8186-8193, (2013)

(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 of 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)
20. 中野恭兵, 半那純一, “棒状液晶材料を用いたバルクヘテロジャンクション有機太陽電池”, シーエムシー出版「有機薄膜太陽電池の研究最前線」 p181-187, (2012)

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

- ① 招待講演 (国内会議 36 件、国際会議 23 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 ポリマーフロンティア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ーアモルファス vs. 自己組織化ー”, *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ーインの現状*, (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ーインの現状*, (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).
41. J. Hanna, T. Kobori, T. Usui, Y. Takayashiki, H. Iino, A. Ohno, “Liquid Crystallinity in Organic Semiconductors”, *SPIE Photonics West 2012* (San Francisco, USA, 2012 年 1 月)
  42. 飯野裕明, “液晶性を利用した有機多結晶薄膜の作製とそのトランジスタへの応用”, 第 73 回応用物理学会学術講演会 (松山, 2012 年 9 月)
  43. 半那 純一, “液晶性有機半導体 —電子伝導の発見から 20 年、その進歩と工業化に向けて—”, 2012 年日本液晶学会討論会 (千葉, 2012 年 9 月)
  44. J. Hanna, H. Iino, T. Usui, T. Kobori, “Material Design for Solution Processed Organic Field Effect Transistors”, The 2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics, (東京, 2012 年 9 月)
  45. J. Hanna, H. Iino, “Liquid Crystals as a Field Effect Transistor Material -the best material solution for solution-processed OFETs-”, *New Frontiers of LCs in Science and Technology* (Jeonju, Korea, 2012 年 11 月)
  46. J. Hanna, H. Iino, “High Thermal Stability and High Performance in OFETs Fabricated with Smectic Liquid Crystals”, *International Display Workshop* (京都, 2012 年 12 月)
  47. J. Hanna, A. Ohno, H. Iino, “Charge Carrier Transport in Liquid Crystals”, *10th International Conference on Nano-Molecular Electronics* (淡路島, 2012 年 12 月)
  48. H. Iino, T. Usui, J. Hanna, “High performance liquid crystalline organic field effect transistor materials: How does the liquid crystallinity solve problems in conventional soluble OFET materials?”, *SPIE Optics + Photonics 2013* (San Diego, USA, 2013 年 8 月)
  49. J. Hanna, H. Iino, T. Usui, “High performance of organic Field Effect Transistor fabricated with Polycrystalline Thin Films of Highly-ordered Smectic Liquid Crystals” The 13<sup>th</sup> International Meeting on Information Display (Daegu, Korea, 2013 年 8 月)
  50. J. Hanna, “Recent advances in liquid crystals as an organic semiconductor”, 14th International conference on ferroelectric liquid crystals (Magdeburg, Germany, 2013 年 9 月)
  51. Hiroaki Iino, Takayuki Usui, Jun-ichi Hanna, High performance liquid crystalline organic field effect transistor materials: How does the liquid crystallinity solve problems in conventional soluble OFET materials? , SPIE 2013 Optics+ Photonics, San Diego, USA, 25-29 August (2013).
  52. 飯野裕明, 液晶性を利用した有機多結晶薄膜の作製とそのトランジスタへの応用, 第 73 回応用物理学会学術講演会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会, 松山, 9 月 (2012).
  53. 半那 純一, 飯野 裕明, 臼井 孝之, 岡村 寿, プリンテッドエレクトロニクス用有機半導体の実用化に向けて—プロセス技術と材料設計—, 第 3 回次世代プリンテッドエレクトロニクスシンポジウム, 東京, 12 月 (2013).
  54. 半那純一, 有機デバイスにおける分子配向と液晶物質—有機トランジスタを例として—, 有機 EL 研究会, 新潟, 12 月 (2013).
  55. 半那純一, 基礎から学ぶ有機半導体, 高分子学会印刷・情報記録・表示研究会, 東京, 12 月 (2013).
  56. 半那 純一, 飯野 裕明, 臼井 孝之, 岡村 寿, 薄膜の作製と液晶性を活用した有機トランジスタ用トランジスタ特性, 日本学術振興会第 142 委員会, 1 月, 東京 (2014).
  57. 半那 純一・臼井孝之・岡村 寿・飯野裕明, 高機能プリンタブル有機半導体技術, 日本化学会第 94 回春季年会, 3 月、名古屋 (2014).
  58. 飯野裕明、臼井孝之、半那純一, 液晶性を活用した高品質・高耐熱性を有する有機薄膜トランジスタの実現, 映像情報メディア学会 ディスプレイ材料・製造技術シンポジウム, 東京, 3 月 (2014).
  59. Jun-ichi Hanna, Present status of self-organizing molecular semiconductors towards device applications, 2nd Int. Symp. On Self-organizing Molecular Semiconductors, Feb. 27, Tokyo, Japan (2014).

① 口頭発表 (国内会議 124 件、国際会議 41 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 4 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, “ターチオフェ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, “オリゴチオフェ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ローピング”, *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)  
飯野裕明, 小西昇一, 半那純一, “液晶相におけるミ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ローピング”, 第 70 回応用物理学会学術講演会 (富山、2009 年 9 月)
55. 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)
56. 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)
57. 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)
58. 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)
59. 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)
60. 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)
61. 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)
62. 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)
63. 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)
64. 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)
65. 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)
66. 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)
67. 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)
68. 飯野裕明, 小西昇一, 半那純一, “ミ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  $\omega$ -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. Ohn 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. Usi, 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)
  123. J. Hanna, T. Kobori, Y. Takayashiki, T. Usui, H. Iino, A. Ohno, "Molecular Design for Highly Ordered Smectic Liquid Crystals and Their Charge Carrier Transport Properties", 2012 Materials Research Society Spring Meeting (San Francisco, USA, 2012 年 4 月)
  124. H. Iino, T. Usui, T. Kobori, J. Hanna, "New Strategy for Molecular Design of Solution-processable OFET Materials with High Mobility and High Thermal Stability", 2012 Materials Research Society Spring Meeting (San Francisco, USA, 2012 年 4 月)
  125. 飯野裕明, 臼井孝之, 小堀武夫, 半那純一, "高次液晶相を用いた可溶性有機トランジスタ材料の耐熱性の改善", 2012 年度 日本写真学会年次大会(千葉、2012 年 5 月)
  126. 中野恭兵, 飯野裕明, 高屋敷由紀子, 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における熱アニーリング", 2012 年度 日本写真学会年次大会(千葉、2012 年 5 月)
  127. 飯野裕明, 臼井孝之, 小堀武夫, 半那純一, "高次の液晶相を活用した高耐熱性を有する実用的な可溶性有機 FET 材料の開発", Imaging Conference JAPAN 2012 (横浜、2012 年 6 月)
  128. 樋口美穂, 星翔太郎, 木田賢弘, 高屋敷由紀子, 飯野裕明, 半那純一, "強誘電性液晶材料による単層型有機 EL 素子の特性", Imaging Conference JAPAN 2012 (横浜、2012 年 6 月)
  129. 松戸翔太, 飯野裕明, 半那純一, "正孔輸送材料添加による電気化学発光セルの高輝度化", Imaging Conference JAPAN 2012 (横浜、2012 年 6 月)
  130. 中野恭兵, 飯野裕明, 高屋敷由紀子, 臼井孝之, 半那純一, "液晶性有機半導体を用いた

- 薄膜太陽電池における熱アニーリング”, Imaging Conference JAPAN 2012 (横浜、2012 年 6 月)
131. 大野玲, 飯野裕明, 半那純一, “有機ゲート絶縁膜/有機半導体 界面における電荷輸送一ディスオーダーモデルによるモデル化と解析”, Imaging Conference JAPAN 2012 (横浜、2012 年 6 月)
  132. H. Iino, T. Usui, T. Kobori, J. Hanna, “Highly Thermally-Stable OFETs Fabricated with Liquid Crystalline”, Society for Information Display 2012 (Boston, USA, 2012 年 6 月)
  133. H. Iino, T. Usui, T. Kobori, J. Hanna, “High FET mobility and high thermal stability in solution-processed liquid crystals”, 24th International Liquid Crystal Conference (Mainz, Germany, 2012 年 8 月)
  134. Y. Takayashiki, H. Iino, A. Ohno, J. Hanna, “The effective molecular design for high carrier mobility in calamitic liquid crystals”, 24th International Liquid Crystal Conference (Mainz, Germany, 2012 年 8 月)
  135. K. Nakano, H. Iino, Y. Takayashiki, T. Usui, J. Hanna, “Bulk Hetero-junction Solar Cells with Smectic Liquid Crystalline Material”, 24th International Liquid Crystal Conference (Mainz, Germany, 2012 年 8 月)
  136. 飯野裕明, 臼井孝之, 小堀武夫, 半那純一, “高次液晶相を利用した均一かつ高耐熱性を有する多結晶薄膜の作製と FET 応用”, 2012 年日本液晶学会討論会 (千葉、2012 年 9 月)
  137. 大野玲, 半那純一, “有機半導体におけるキャリア-双極子相互作用の影響と分子配向”, 2012 年日本液晶学会討論会 (千葉、2012 年 9 月)
  138. H. Iino, T. Usui, T. Kobori, J. Hanna, “Solution Processability of Highly Ordered Smectic Liquid Crystals for FET Applications”, The 2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics (東京、2012 年 9 月)
  139. K. Nakano, Y. Takayashiki, T. Kobori, H. Iino, J. Hanna, “Polycrystalline Organic Light Emitting Diodes”, The 2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics (東京、2012 年 9 月)
  140. Akira Ohno, Jun-ichi Hanna, “Effect of Molecular Order in Layered Organic Semiconductors”, The 1st Asian Conference on Liquid Crystals, (富士吉田、山梨県、2012 年 12 月)
  141. K. Nakano, Y. Takayashiki, T. Usui, H. Iino, J. Hanna, “Ordered Bulk-heterojunction Solar Cells with Self-organizing Small Molecular Semiconductors”, 2012 MRS Fall Meeting (Boston, USA, 2012 年 12 月)
  142. H. Iino, T. Usui, J. Hanna, “Improved fabrication of polycrystalline thin films of liquid crystalline organic semiconductors for FET applications”, Seventh International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (福岡、2013 年 3 月)
  143. 飯野裕明, 臼井孝之, 半那純一, “Ph-BTBT-10 多結晶有機トランジスタの高品質化”, 第 60 回 応用物理学関係連合講演会 (神奈川、2013 年 3 月)
  144. 飯野裕明, 臼井孝之, 半那純一, “有機 FET のための液晶性有機半導体多結晶薄膜の低温形成と FET 応用”, 第 60 回 応用物理学関係連合講演会 (神奈川、2013 年 3 月)
  145. 飯野裕明, 臼井孝之, 半那純一, “液晶性を活用した溶液プロセスによる有機トランジスタの作製とデバイス評価”, 日本化学会第 93 回春季年会 (滋賀、2013 年 3 月)
  146. 飯野裕明, 臼井孝之, 半那純一, “液晶性有機半導体を用いたトランジスタ材料の高品質化” 2013 年度 日本写真学会年次大会 (千葉、2013 年 5 月)
  147. 飯野裕明, 臼井孝之, 半那純一, “液晶性有機半導体を用いたトランジスタ材料の製膜温度の低温化”, 2013 年度 日本写真学会年次大会 (千葉、2013 年 5 月)
  148. 松野寛士, 飯野裕明, 半那純一, “液晶性有機半導体の多結晶薄膜作製における溶媒効果の検証と有機トランジスタ応用”, 2013 年度 日本写真学会年次大会 (千葉、2013 年 5 月)
  149. 飯野裕明, 臼井孝之, 半那純一, “液晶性有機半導体材料を用いた実用的な有機トランジスタの開発 -プロセスの改良による低温製膜化と高移動度の実現-” Imaging Conference JAPAN 2013 (横浜、2013 年 6 月)
  150. 松野寛士, 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作製における溶媒効果の検証と有機トランジスタ応用”, Imaging Conference JAPAN 2013 (横浜、2013 年 6 月)



151. 高屋敷由紀子, 大野玲, 飯野裕明, 半那純一, “電荷輸送特性にあたるスメクティック液晶物質における分子構造の影響”, Imaging Conference JAPAN 2013 (横浜、2013 年 6 月)
152. 劉影旭, 臼井孝之, 飯野裕明, 半那純一, “Colored P-type Semiconductors: Discotic Liquid Crystalline Benzoporphyrin Derivatives”, Imaging Conference JAPAN 2013 (横浜、2013 年 6 月)
153. 中野恭兵, 臼井孝之, 高屋敷由紀子, 飯野裕明, 半那純一, “色素混合薄膜中における光キャリアの輸送効率の評価”, Imaging Conference JAPAN 2013 (横浜、2013 年 6 月)
154. 大野 玲, 半那 純一, “有機ゲート絶縁膜/有機半導体 界面における電荷輸送(II)－有機絶縁膜が有機半導体の電荷輸送を支配する機構－”, Imaging Conference JAPAN 2013 (横浜、2013 年 6 月)
155. 飯野裕明, 臼井孝之, 半那純一, “液晶性有機半導体材料を用いた移動度  $10\text{cm}^2/\text{Vs}$  を超える有機多結晶トランジスタの実現”, 2013 年日本液晶学会討論会 (大阪、2013 年 9 月)
156. 飯野裕明, 臼井孝之, 半那純一, “Ph-BTBT-10 多結晶薄膜の熱アニールによる移動度向上と結晶構造変化”, 第 74 回応用物理学会学術講演会 (京都、2013 年 9 月)
157. 高屋敷由紀子, 大野玲, 飯野裕明, 半那純一, “棒状液晶物質の電荷輸送－側鎖の極性効果”, 第 74 回応用物理学会学術講演会 (京都、2013 年 9 月).
158. Hiroaki Iino, Takayuki Usui, Jun-ichi Hanna, Improved fabrication of polycrystalline thin films of liquid crystalline organic semiconductors for FET applications, 7th Int. Conf. on Molecular Electronics and Bioelectronics, M&BE7, 104, Fukuoka, Mar. (2013).
159. Xu-Ying Liu, Takayuki Usui, and Jun-ichi Hanna, Fast ambipolar charge transport in self-organized truxene derivatives, 2nd Int. Symp. On Self-organizing Molecular Semiconductors, Feb. 27, Tokyo, Japan, (2014).
160. Takayuki Usui, Hisashi Okamura, Hiroaki Iino, and Jun-ichi Hanna, Chemical modification of Ph-BTBT derivatives for lowering a temperature range for smectic E phase, 2nd Int. Symp. On Self-organizing Molecular Semiconductors, Feb. 27, Tokyo, Japan, (2014).
161. Akira Ohno and Jun-ichi Hanna, Structural order and charge transport in liquid crystals, 2nd Int. Symp. On Self-organizing Molecular Semiconductors, Feb. 28, Tokyo, Japan, (2014).
162. Hiroaki Iino, Hisashi Okamoto, Takayuki Usui, and Jun-ichi Hanna, High FET mobilities in organic field effect transistors with highly ordered smectic liquid crystals, 2nd Int. Symp. On Self-organizing Molecular Semiconductors, Feb. 28, Tokyo, Japan, (2014).
163. Kyohei Nakano, Takayuki Usui, Hiroaki Iino, and Jun-ichi Hanna, Self-organization in bulk heterojunction solar cells with small molecules, 2nd Int. Symp. On Self-organizing Molecular Semiconductors, Feb. 28, Tokyo, Japan, (2014).
164. 飯野裕明, 臼井孝之, 半那純一, Ph-BTBT-10 の単結晶構造解析と多結晶薄膜の分子配向, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 20a-E3-5, 3 月、神奈川 (2014).
165. 飯野裕明, 臼井孝之, 半那純一, 後処理による有機トランジスタの高移動度化－フェニル BTBT 誘導体－, 日本化学会第 94 回春季年会, 1A6-53, 3 月、名古屋 (2014).

② ポスター発表 (国内会議 14 件、国際会議 53 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-Phenylnaphthalene 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, “ミクロ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”, 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  $\omega$ - $\omega'$ -Dialkoxydifluoroterphenyl 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, 臼井孝之, 半那純一, "液晶ガラス相を発現する Phenylanthracene 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", *Ist 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", *Ist 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”, 1st 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”, 1st 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”, 1st International Symposium on self-organizing molecular semiconductors, Tokyo (Feb.21-22, 2012).
  46. A. Ohno and J. Hanna “Extraction of Trap Distribution in Smectic Liquid Crystals by Time-of-Flight Spectroscopy”, 1st 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”, 1st 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”, 1st 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”, 1st 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”, 1st International Symposium on self-organizing molecular semiconductors, Tokyo (Feb.21-22, 2012).
  51. Akira Ohno, Jun-ichi Hanna, “Role of diagonal disorder on density of states function of order parameters in organic semiconductor”, 2012 Materials Research Society Spring Meeting (San Francisco, USA, 2012 年 4 月)
  52. 飯野裕明, 臼井孝之, 小堀武夫, 高屋敷由紀子, 半那純一, “高次の Sm 液晶相における高移動度  $0.5\text{cm}^2/\text{Vs}$  の実現”, 第 16 回液晶化学研究会シンポジウム (横浜、2012 年 5 月)
  53. Akira Ohno, Jun-ichi Hanna, “Diagonal disorder and carrier transport in smectic liquid crystals”, Gordon Research Conference Electronic Processes in Organic Materials (Lucca, Italy, 2012 年 6 月)
  54. M. Higuchi, S. Hoshi, T. Kida, Y. Takayashiki, H. Iino, J. Hanna, “Enhancement of charge injection at the interface between electrode and ferroelectric liquid crystal and its application to light-emitting diodes”, 24th International Liquid Crystal Conference (Mainz, Germany, 2012 年 8 月)
  55. Akira Ohno, Jun-ichi Hanna, “Energetic and structural disorders in carrier transport of smectic liquid crystal”, 24th International Liquid Crystal Conference (Mainz, Germany, 2012 年 8 月)
  56. 樋口美穂, 星翔太郎, 木田賢弘, 高屋敷由紀子, 飯野裕明, 半那純一, “強誘電性液晶物質における電極界面の電気物性とデバイス応用”, 2012 年日本液晶学会討論会 (千葉、2012 年 9 月)
  57. 飯野裕明, 臼井孝之, 半那純一, “液晶性を活用した溶液プロセスによる高品質な有機トランジスタの作製”, 第 17 回液晶化学研究会シンポジウム (つくば、2013 年 6 月)
  58. 中野恭兵, 臼井孝之, 高屋敷由紀子, 飯野裕明, 半那純一, “棒状液晶を用いた薄膜太陽電池におけるキャリア収集効率の評価”, 2013 年日本液晶学会討論会 (大阪、2013 年 9 月)
  59. 中野恭兵, 臼井孝之, 高屋敷由紀子, 飯野裕明, 半那純一, “棒状液晶物質の多結晶薄

膜を用いた Ordered Bulk Heterojunction 型素子におけるキャリア収集効率の評価”, 第 74 回応用物理学会学術講演会 (京都, 2013 年 9 月).

60. Hisashi Okamura, Hiroaki Iino, and Jun-ichi Hanna, Convenient synthesis of asymmetric benzo[thienobenzothiophenes and their characterization and OFET applications, 2nd Int. Symp. On Self-organizing Molecular Semiconductors, Feb. 27, Tokyo, Japan, (2014).
61. Xu-Ying Liu, Takayuki Usui, and Jun-ichi Hanna, Self-organized molecular columns based on n-type semiconducting hexaazatrinaphthylenes (HATNAs), 2nd Int. Symp. On Self-organizing Molecular Semiconductors, Feb. 27, Tokyo, Japan, (2014).
62. Masafumi Kunii, Hiroaki Iino, and Jun-ichi Hanna, Improved threshold voltage instability in organic field-effect transistors formed with SiO<sub>2</sub> gate dielectrics thermally annealed at high temperatures, 2nd Int. Symp. On Self-organizing Molecular Semiconductors, Feb. 27, Tokyo, Japan, (2014).
63. Hiroshi Matsuno, Hiroaki Iino, and Jun-ichi Hanna, Effect of solvents on film morphology and device performance in solution-processed polycrystalline thin films for organic field effect transistors, 2nd Int. Symp. On Self-organizing Molecular Semiconductors, Feb. 27, Tokyo, Japan, (2014).
64. Taiki Sato, Hiroaki Iino, and Jun-ichi Hanna, High mobility in solution processed bottom-gate bottom-contact FET fabricated with Ph-BTBT-10, 2nd Int. Symp. On Self-organizing Molecular Semiconductors, Feb. 27, Tokyo, Japan, (2014).
65. Yuta Koike, Hiroaki Iino, and Jun-ichi Hanna, Direct patterning of OFET materials by PDMS-stamp for printed electronics, 2nd Int. Symp. On Self-organizing Molecular Semiconductors, Feb. 27, Tokyo, Japan, (2014).
66. Miho Higuchi, Yukiko Takayashiki, Hiroaki Iino, and Jun-ichi Hanna, Enhanced charge injection in ferroelectric liquid crystals, 2nd Int. Symp. On Self-organizing Molecular Semiconductors, Feb. 27, Tokyo, Japan, (2014).
67. Takenori Nitta, Akira Ohno, Hiroaki Iino, Takayuki Usui, and Jun-ichi Hanna, Charge carrier transport in highly ordered smectic mesophases, 2nd Int. Symp. On Self-organizing Molecular Semiconductors, Feb. 27, Tokyo, Japan, (2014).

#### (4)知財出願

国内出願 (17 件)

#### (5)受賞・報道等

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)
9. 飯野裕明 “高次液晶相を用いた可溶性有機トランジスタ材料の耐熱性の改善”, 2012年日本写真学会年次大会 若手優秀研究発表賞 (2012年5月)
10. 大野玲 ” オーダーパラメータに特徴付けられる乱れを考慮したバルクヘテロ有機薄膜太陽電池構造下でのエキシトン・電荷輸送シミュレーションの構築” 第1回新化学技術研究

奨励賞(2012年5月)

11. 飯野裕明 “Availability of Liquid Crystallinity in Solution Processing for Polycrystalline Thin Films”, 第10回応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会奨励賞, (2012年9月)
12. 飯野裕明 “液晶性を活用した溶液プロセスによる有機トランジスタの作製とデバイス評価” 日本化学会第93春季年会 優秀講演賞(学術) (2013年4月)
13. 中野恭兵 “棒状液晶を用いた薄膜太陽電池におけるキャリア収集効率の評価”, 2013年日本液晶学会討論会 虹彩賞(2013年9月)
14. 飯野裕明 “有機半導体としての液晶物質の基礎物性の解明に関する研究” 2013年日本液晶学会 奨励賞 (2013年9月).
15. 大野 玲、有機 TFT 半導体材料の電荷輸送特性とそのモデル化, 日本写真学会通信ミドルタ研究奨励賞(2014年).
16. 谷忠昭、飯野裕明、内田孝幸、半那純一、電極／液晶性有機半導体界面の電子構造V: 電極の仕事関数の変化の分析, 日本写真学会論文賞 (2014年).

## 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

### 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、平成19年、平成23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、平成24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、平成24年6月に本研究成果に関わる講演を行なった

## § 6 研究期間中の活動

### 6. 1 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 11 月 9 日	チーム内ミーティング (非公開)	東工大すずかけ台 キャンパス	11 名 (JST 2 名、東工大 6 名 DNP3 名)	研究結果報告 および議論
2008 年 4 月 22 日	第 2 回 CREST 半那 チーム研究会(非公 開)	東京工業大学 すずかけホール 第3集会室	9 名 (東工大 6 名 DNP3 名)	研究結果報告 および議論
2008 年 7 月 16 日	第 3 回 CREST 半那 チーム研究会(非公 開)	東京工業大学 すずかけホール 第3集会室	11 名 (JST2 名、東工大 6 名、DNP3 名)	研究結果報告 および議論
2008 年 10 月 9 日	第 4 回 CREST 半那 チーム研究会(非公 開)	東京工業大学 すずかけホール 第3集会室	11 名 (JST2 名、東工大 6 名、DNP3 名)	研究結果報告 および議論 研究室設備見 学
2009 年 5 月 15 日	第 5 回 CREST 半那 チーム研究会(非公 開)	東京工業大学 すずかけホール 第3集会室	12 名 (JST2 名、東工大 7 名、DNP3 名)	研究結果報告 および議論
2010 年 10 月 12 日	第 6 回 CREST 半那 チーム研究会(非公 開)	東京工業大学 すずかけホール 第3集会室	8 名 (東工大 5 名、DNP3 名)	研究結果報告 および議論
2011 年 5 月 27 日	第 7 回 CREST 半那 チーム研究会(非公 開)	東京工業大学 すずかけホール 第3集会室	9 名 (東工大 6 名、DNP3 名)	研究結果報告 および議論
2011 年 7 月 28 日	第 8 回 CREST 半那 チーム研究会(非公 開)	東京工業大学 すずかけホール 第3集会室	11 名 (JST2 名、東工大 6 名、DNP3 名)	研究結果報告 および議論
2012 年 2 月 21～22 日	1st International Symposium on Self-Organizing Molecular Semiconductors (第 1 回液晶性有機 半導体国際シンポジ ウム(公開))	Tokyo (東京工業大学 蔵前会館ホール)	111 名 (学外企業 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
2013 年 2 月 21～22 日	第 9 回 CREST 半那 チーム研究会(非公 開)	東京工業大学 像情報会議室	9 名 (東工大 7 名、DNP2 名)	研究結果報告 および議論
2013 年 7 月 31 日	第 9 回 CREST 半那 チーム研究会(非公 開)	東京工業大学 像情報会議室	9 名 (東工大 7 名、DNP2 名)	最近の研究成 果に関する報 告、および、研 究課題に関す る議論

2013 年 10 月 7 日	第 10 回 CREST 半那チーム研究会 (非公開)	東京工業大学 像情報会議室	9 名 (JST2 名、東工大 7 名)	研究結果報告 および、成果の 取りまとめに関 する議論
2014 年 2 月 27～28 日	2nd International Symposium on Self-Organizing Molecular Semiconductors (第 2 回液晶性有機半導体国際シンポジウム (公開))	Tokyo (東京工業大学 蔵前会館ホール)	119 名 (学外企業 25 社, 42 名)	第 1 回につづき、第 2 回の液晶性有機半導体に関する国際会議を開催し、この間の研究成果を国内外の研究者と共有し、本研究分野の拡大と、実用化に向けた技術開発の現状を議論する。

## § 7 最後に

本研究では、得られた基礎的な研究成果をもとに新規な液晶性有機半導体を設計・合成し、それを用いた有機トランジスタ (OFET)、および、有機 EL 素子の試作を通じて、液晶性有機半導体材料の有効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、有機半導体として有用な高い移動度を示す材料の分子設計指針を確立し、その有効性を実証し、ほぼ当初の目標は達成できた。応用としての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を凌ぐ特性を実現し、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も成功した。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 素子の実現を目指して、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。これは、従来の積層構造による接合を利用した素子の高効率化に対するチャレンジでもあった。しかし、実際の有機 EL 素子の研究では、有機トランジスタの開発に比べ、かけることができた時間が少なく、現状、得られたの成果は、明所で発光を確認できるレベル (数十  $\text{cd/m}^2$ ) に留まり、従来の有機 EL 素子の特性には及ばなかった。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す取り組みが必要である。

研究費については、研究員の雇用のための人件費が 5 年かにわたり確保できたことにより、特に、本研究のような学際領域における研究に欠かせない異なる専門を持つ研究者の参加が可能となった。特に、本研究では有機物質の合成を必要とするため、その技術を持つ研究員の参加ができたことは研究成果に大きく貢献した。同時に、研究室の学生にとっては、本研究プロジェクトの成果を求められることなく、On the Job Training として、各自の将来のために自らの時間を費やすことができたこともこの支援のおかげであった。