

図2 分子軌道と固体物理の対応づけ

1.2 有機半導体の物性

有機半導体において考慮しなければならない物性には、光吸収特性、発光特性、電気化学特性、熱物性、HOMO レベルまたはイオン化ポテンシャル (Ionization Potential)、LUMO レベルまたは電子親和力 (Electron Affinity)、それら両者の差である HOMO-LUMO ギャップ、電子およびホールの移動度がある。電気化学特性は HOMO レベル、LUMO レベルと密接に関係している。有機薄膜太陽電池の開発において材料物性で特に重要なのは、光吸収特性、HOMO レベル、LUMO レベル、移動度である。有機 EL 素子の開発では、上記光吸収特性のかわりに発光特性が重要になる。有機トランジスタの開発においては、HOMO レベル、LUMO レベル、移動度が重要になる。

2. 光物性の評価

2.1 光吸収特性の評価

紫外可視分光光度計を用いて簡便に測定ができるので、物性評価としてまず最初に行うことが多い。シクロヘキサンや塩化メチレンなどの有機溶媒に物質を溶解し、 10^{-4} から

媒が必要となり、EPA(diethyl ether : isopentane : ethanol = 5 : 5 : 2)がよく用いられる。アントラセンのリン光寿命は 0.04 s(蛍光の寿命は 5 ns)である。

3. 電気化学特性の評価

3.1 サイクリックボルタンメトリ

電気化学測定を行うことにより、その有機半導体の酸化還元特性を調べることができる。酸化還元電位は、その物質の HOMO レベル、LUMO レベルに関係している。サイクリックボルタンメトリによる電気化学測定(図 3)は次のように行われる。

- 1) 窒素雰囲気下で測定を行える電気化学セルと、グラッシカーボンの作用電極、白金線の対電極、Ag/Ag⁺ 参照電極を準備する。
- 2) nBu₄NPF₆ などの支持電解質(濃度 100 mM)を加えた有機溶媒を電気化学セルに加え、窒素バブリング等で脱気。用いる溶媒として、酸化側の測定では THF、塩化メチレン等、還元側の測定では THF、オルトジクロロベンゼン、ベンゾニトリルが用いられる。
- 3) 試料を 1 mM から 5 mM の濃度となるように加える。
- 4) ポテンシオスタットを用いて、サイクリックボルタンメトリ法で電気化学測定を行う。液面のゆらぎが落ち着いてから測定を行うことに注意する。また、酸化-還元全体、酸化側のみ、還元側のみ、1 電子還元のみ等、データとして使う可能性があるサイクリックボルタモグラムを全てスキャンしておく。
- 5) 測定が済んだら、試料に対し約 1 当量のフェロセンを加え、電気化学測定を行う。Ag/Ag⁺ 参照電極に対し、+0.2 V 程度にフェロセンの 1 電子酸化がみられる。

サイクリックボルタンメトリでは、酸化還元電位はふつう半波電位($E_{1/2}$)で議論される。これは酸化還元イベントにおける電位と、戻りのイベントでの電位の平均である。行きと帰りの電位差の大きさは、物質の拡散の影響が関係している。あまり差が大きいとき(例えば

4.2 示差走査熱量測定 (DSC)

熱の出入りを検出するという点では DTA と同様で、DTA と DSC はともに試料とリファレンスの温度差を検知する点も同じであるが、DSC ではその温度差が単位時間当りの熱量に比例するようにつくられている。つまり DSC では熱の出入りを定量的に知るために向いている。また、通常 DSC では加熱(heating)のステップに続き、冷却(cooling)のステップでの熱物性の評価を行う。最初の加熱と冷却、1st heating と 1st cooling では試料の履歴(試料固体を再結晶によって得たか再沈殿などで急激に析出させたかなど)によって異なるカーブを与えるので、試料の本質的な熱物性を議論する上では 2nd heating と 2nd cooling のデータが重視される。

有機半導体の熱物性を調べる上では、まず TG-DTA で結晶溶媒の有無、分解温度、そしておおまかな純度を調べ、その後ガラス転移温度や結晶化温度とそのエンタルピー変化を DSC で詳細に調べることになる。DSC 測定を行う前に TG で分解温度を知っておくことは、DSC の装置の保守上望ましく、また heating と cooling のサイクルのプログラムを組む上で必要になる。

5. イオン化ポテンシャルの評価

5.1 光電子分析法(電子計数方式)

有機半導体の HOMO 準位を決定するにあたり、イオン化ポテンシャルが測定される。最も簡便な評価手法として、計数方式の光電子分析法がある²⁾。基板上の有機半導体薄膜に入射光をあて、飛び出した光電子の数を計測する。計数管では、大気下で光電子を酸素分子に補足させて、イオン化された酸素分子を計測している。光の照射エネルギーを上げていくと、しきい値 E_T から光電子の放出が始まる(図 4)。このしきい値 E_T は、照射エネルギーが光電子をはじき出すのに必要な最低エネルギーであり、イオンポテンシャル(IP)に相当する。

装置としては、例えば理研計器の AC-1、AC-2、AC-3 シリーズがある³⁾。様々な有機半導体について、そのイオン化ポテンシャルがデータ集にまとめられている⁴⁾。この測定法には欠点もある。計数管の性質上、大気下でしか測定を行えず、真空下の測定を行うことが

は高真空下で測定を行うため、5.1 項の手法の光酸化の問題は回避される。測定そのものも 15 分程度で終わることから、材料のスクリーニング目的には最適である。おおよそ、イオン化ポテンシャルや仕事関数が、4 eV から 9 eV の範囲で測定可能である。

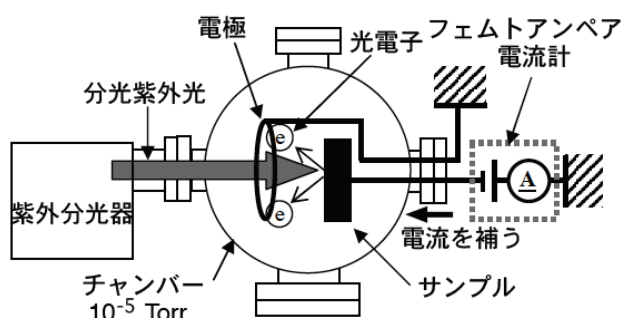


図 8 光電子収量分光の測定原理

具体的な測定例を下記に示す。

- 1) ベタの ITO ガラス上にサンプルを塗布か蒸着かによって付ける。
- 2) 基板を真空チャンバーの中にセットし、電極を ITO 部分へ接続する。
- 3) ロータリーポンプで粗びき、ターボ分子ポンプで真空びきする。
- 4) D2 ランプを用いて各 photon energy (5 ~ 7 eV) における光照射により物質から飛び出す光電子条件において、その補償電流値を計測する。計測中、電場を印加する必要があり、装置によってその値は異なるが、例えば -100 V を印加する。
- 5) 装置に付属しているプログラムが電流値から、校正された光電子収量 (yield) を与える。 $(\text{yield})^{1/3}$ (有機物は $1/3$ 乗、無機物は $1/2$ 乗といわれている) を縦軸に photon energy を横軸としてプロットしてベースラインと $(\text{yield})^{1/3}$ の立ち上がりの点からイオン化ポテンシャルを求める。

5.4 ケルビンプローブ法

ケルビンプローブ法(KPM)は2枚の平板を向かい合わせて、一方の平板を振動させることで発生する交流電流から接触電位差を求め、両者の仕事関数の差を調べる方法である(図9)⁸⁾。有機半導体のイオン化ポテンシャルの測定にも応用される。振動する電極をケルビンプローブ(Kelvin probe)とよぶ。測定は、真空度 2×10^{-6} Torr 程度の真空装置内で行う。測定の原理を次に示す。

6. 電子親和力の評価

6.1 電気化学測定による評価

有機半導体の LUMO 準位を決定するために、電子親和力の評価が行われる。LUMO は電子が入っていない軌道であり、電子が存在する HOMO のように実際的な手がかりがなく、LUMO の測定手段はあまりない。半経験的な手法ともいえるが、電気化学測定による評価がまず考慮される。電気化学測定は溶液中の分子に対して行われる測定であり、それに対して知りたいのは固体の有機薄膜の LUMO レベルであるが、LUMO を見積もるためにこの方法がよく用いられる。

電気化学測定のやり方については、3.1 項に紹介した。得られた第一還元波の半波電位(フェロセン基準)に対して、下記式により、LUMO レベルが半経験的に算出される。

$$E_{\text{LUMO}} [\text{eV}] = -(4.8 + E_{1/2}^{\text{red1}} [\text{V vs. Fc/Fc}^+]) \quad (2)$$

フェロセン薄膜のイオン化ポテンシャルは 4.8 eV、すなわち、フェロセンの HOMO は真空準位から 4.8 eV 下にあることが調べられている。例えば図 10 に示すフラーレン誘導体の第一還元電位はフェロセン基準で、 $E_{1/2}^{\text{red1}} = -1.06 \text{ V (Fc/Fc}^+)$ であり、つまりこの化合物の LUMO レベルはフェロセンのレドックスから 1.06 V だけ真空準位側にある。すなわちこの化合物の LUMO レベルは上記の電位差から 3.74 eV と算出できる。固体効果を考慮しないという粗い仮定を含んでいるが、実用上よく用いられる⁹⁻¹¹⁾。なお、応用物理学で用いられるイオン化ポテンシャルや電子親和力ではふつう負の符号はつかないが、化学で用いられる HOMO レベルや LUMO レベルでは負の符号がつくことが多いので注意したい。

代えれば、同一試料で電子移動度も測定できる。ドリフト移動度は、(式9)のように表され、膜厚である移動距離を、かけた電界強度と測定により得られたドリフト時間で割って、移動度が求められる。各社から TOF 移動度を評価する装置が市販されている。

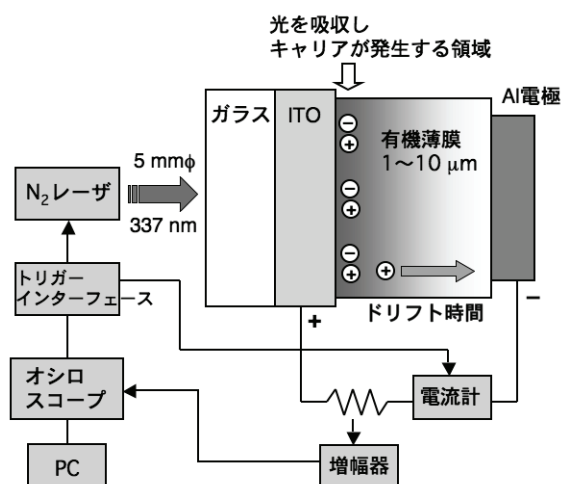


図 12 TOF 移動度測定法

$$\begin{aligned}
 \text{移動度}(\mu) [\text{cm}^2/\text{Vs}] &= \text{単位電界あたりの電荷の移動速度(距離 / 時間)} \\
 &= \frac{\text{移動距離(膜厚)} L [\text{cm}]}{\text{電界強度 } E(\text{V}/d) [\text{V}/\text{cm}] \times \text{移動時間 } t [\text{s}]} \\
 &\quad \text{(ドリフトタイム)} \qquad (9)
 \end{aligned}$$

7.4 空間電荷制限電流(SCLC)法

空間電荷効果とは、電荷の注入により対象物に電荷がたまった状態になり、電荷の移動が困難な状況になることをさす。移動度のそれほど高くない例えば有機 EL 用途の有機半導体においては、この手法は非常に有力である。有機半導体の移動度測定における SCLC 法では、移動度がそれほど高くない誘電体に電荷を注入し、電荷がたまった状態にし、注入する空間電荷の移動をみる。有機半導体では明確なバンド構造を形成しているとは考えにくく、ホールや電子の移動は分子間でのホッピングにより説明される。元々キャリアを薄膜中にもたず、キャリア移動度が小さな有機薄膜の電気伝導は SCLC と考えてよいので、この方法は強力である。