

# 有機半導体の基盤と原理

## — 無機半導体・銀塩写真に照らして —

新刊

井口洋夫 監修／谷 忠昭 著

定価（本体6,800円＋税）

A5判・320頁 ISBN978-4-621-08870-8

有機半導体の性質や挙動に関する基本的な考え方、理論、原理を、総括的に解説。有機半導体の研究の初期の頃からの知見も含め、広範囲な知識と論理がまとめられている。有機半導体の特徴を、種々の角度から多くの点で共通する無機半導体・銀塩写真と比較検証しながら示すとともに、有機半導体の全体像を示している。

### 本書の特色

- 有機半導体の基本原理を種々の側面から捉えて、総括的かつ系統的に解説。
- 総合技術の分野で、幅広い視点で研究してきた著者の経験を基にまとめている。
- 有機半導体が、無機半導体で蓄積された知識や方法をもとに構築されてきていることを踏まえ、無機半導体・銀塩写真と比較することにより、有機半導体の特徴をより明らかにしている。
- 各論を相互に関連させながら解説。
- 有機半導体・無機半導体のハイブリット構造の研究に有用な情報も提供。
- 材料開発を行う現場でとくに有用。

### 主要目次

#### 第1部 有機半導体の特徴—無機半導体との対比

1章 無機および有機半導体の歴史と構成

3章 有機デバイスの概要

2章 有機半導体材料の特徴—無機半導体との対比

#### 第2部 有機半導体各論

4章 有機半導体の光吸収スペクトルと用途への適合性

9章 有機半導体中の励起子の拡散と解離

5章 有機半導体の分子の配列と配向

10章 有機半導体中の電荷輸送の測定方法と本質の究明

6章 有機半導体分子の電子エネルギー準位の評価

11章 有機デバイスにおける電荷輸送

7章 基板／有機層界面の電子構造

12章 有機デバイスの耐久性

8章 電極から有機半導体への電荷注入

丸善出版

8.3 電極から有機半導体への電荷注入

直線の傾きも式と一致を示した。これらの一連の結果は、仕事関数が高い電極 (Pt, Au, およびITO)/高導性有機半導体 (8-PNP-O12)で観測される電流電圧特性の高次の分枝が熱電子放出モデルに合致し、正孔注入速度が電圧速度を決めていること(すなわち注入律速)をRichardson-Schottkyの式を介して検証したものであることを示している。これまで、電極/有機半導体の系でのキャリア注入の機構がこのように検証できない形で検証できた例はなく、これは高導性有機半導体のキャリアの移動度

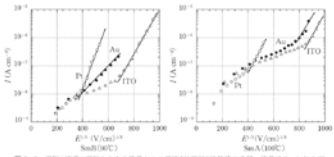


図8-3 電極/高導性有機半導体系からの電流/電圧特性の分析。電極はSnA, Pt, Au, ITOの8-PNP-O12。電極はAu(●), ITO(○), およびPt(□)。  
[T. Tada, J. Hama, T. Tani, J. Appl. Phys., 101, 025505 (2007), Fig. 6, 7]

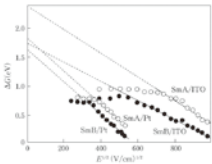


図8-7 電極/高導性有機半導体系からの電流/電圧特性の分析および電圧注入率から推定した電極からの正孔注入の機構(左)と熱電子放出(右)の分析結果。電極はSnAおよびSnB系の8-PNP-O12。電極はITO(●), およびPt(□)。  
[T. Tada, J. Hama, T. Tani, J. Appl. Phys., 101, 025505 (2007), Fig. 9]

8.4 電極から有機半導体への電荷注入の促進

が高く、温度と電解液に依存しない特徴によるものと考えられる。上記のように、仕事関数が高い電極から8-PNP-O12への正孔注入が電流を決め、その機構がRichardson-Schottkyの熱電子放出モデルに合うことがわかったので、図8-7の直線を外挿した縦軸との交点は電圧を印加しない状態での正孔注入の障壁高であり、電極と8-PNP-O12の界面で真空準位が一致する場合には、電極の仕事関数と8-PNP-O12のイオン化エネルギー(すなわち、HOMOと真空準位の電子エネルギー準位差)の差に一致するはずである。

8.4 電極から有機半導体への電荷注入の促進

2章で解説したように、電極から有機半導体への電荷注入の効率を向上させることが、効率化の鍵となる。電極からの電荷注入の障壁が低くなるほど大きくなる<sup>30)</sup>。障壁の高さは、電極の場合には電極の仕事関数と有機半導体のLUMOの高さとのエネルギー差であり、正孔注入の場合には電極の仕事関数と有機半導体のHOMOの高さとのエネルギー差である。

前述までの結果から、一般的に電極/有機半導体界面では後者の真空準位が電極に比べて低くなるため、電極から有機半導体への電荷注入は容易になるが、正孔注入は困難になることがわかった。一方、電極から有機半導体への電荷注入も依然困難な場合が多く、特に安定な仕事関数が高い電極からの電荷注入は難しい。そこで、本節では電極から有機半導体への正孔注入を支配する因子を例に挙げ、電荷注入を促進する方法を解説する。検討項目は、電極の仕事関数、電極の表面積、有機半導体のHOMOの高さ、およびドープングなどによる電気化学的状態の調整である。得られた結果の進め方は、電極から有機半導体への電荷注入の方法となることが期待される。

電極から有機半導体への正孔注入はRichardson-Schottkyの式で表される熱電子放出機構に従って起こるので、電極の仕事関数が高いほど起こりやすいものと考えられる。この観点の結果はすでに図8-6、図8-7、および図8-7に示されている。すなわち、正孔注入による電圧速度の増大(8-PNP-O12)は電極の仕事関数が高いもの(すなわちPt>Au>ITO)と一致した。したがって、電極から有機半導体への正孔注入を促進するためには、電極の仕事関数を大きくすることが有効である。

電極から有機半導体への正孔注入を促進する方法として自己集合分子膜(self-assembled monolayer: SAM)による電極の修飾がアモルファス有機半導体に

基底は単体より真空準位と高エネルギー準位に分れる。ただし、二つの分子が平行移動できる配置(すなわち、単位セル中に分子が1個)を考えると、光が吸収されるためには、それによって双分子が発生しなければならない。双分子が二つの分子で逆方向の状態は、双分子が打ち消し合い全体で双分子は発生しないので、基底状態からの遷移は光学的に禁制であり、光の吸収に与かることはない。基底状態から双分子が同じ方向の状態への遷移は、双分子が発生するので光学的に許容であり、光吸収を引き起こす。すなわち、すべり角 $\theta$ が大きい場合の双分子より短波長に、小さい場合の双分子は長波長に現れる。一方、図5-2に示されるように二つの分子が逆方向で重なる場合には、基底状態に2分子が存在することになり、双分子は互いに打ち消し合うことはなく、単体より長波長と短波長に吸収帯が現れる。

図5-1および図5-14における二量体の2本の矢印は二つの分子が同時に励起されたことを示すのではなく、次に示されるように二つの量子化学的配位関数の相互作用を示している。すなわち、分子1と2のハミルトニアンをそれぞれ $H_1$ と $H_2$ とす



図5-1 分子間の相互作用による二量体のエネルギー準位。H1, H2はそれぞれ分子1, 2のハミルトニアン、H12は相互作用のハミルトニアン、E1(1), E1(2), E2(1), E2(2)はそれぞれ分子1, 2の基底状態、励起状態のエネルギー準位を示している。

5.2 色味の会合形成と吸収および発光スペクトル

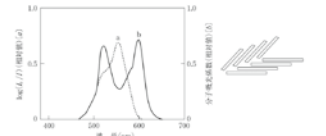


図5-2 3,4-エチレンジアミンがアゾ色素の単量体(a)および二量体(b)の吸収および発光スペクトルに与える影響。左軸は吸収強度、右軸は発光強度を示している。[T. Tani, "Photographic Science: Advances in Nanoparticles, J-Aggregates, Dye Sensitization, and Organic Devices", Oxford University Press (2011), Fig. 5.5]

ると、会合体のハミルトニアン $H$ は次式で与えられる。

$$H = H_1 + H_2 + H_{12} \quad (5-1)$$

ここで、 $H_1$ は分子1と2の相互作用に与るハミルトニアンである。分子1と2の分子軌道をそれぞれ $\phi_1$ および $\phi_2$ とすると、会合体の基底状態と励起状態の波動関数(それぞれ $\Phi_0$ と $\Phi_1$ )は次式で表される。

$$\Phi_0 = \phi_1 \phi_2 \quad (5-2)$$

$$\Phi_1 = \frac{(\phi_1^* \phi_2 + \phi_1 \phi_2^*)}{\sqrt{2}} \quad (5-3)$$

ここで、 $\phi_1^*$ と $\phi_2^*$ はそれぞれ分子1と2の励起状態の波動関数である。したがって、会合体の基底状態と励起状態のエネルギー(それぞれ $E_0$ と $E_1$ )はシュレーディンガーの式を用いて以下のように与えられる。

$$E_0 = 2\epsilon_1 + \langle \phi_1 | H_{12} | \phi_2 \rangle + \langle \phi_2 | H_{12} | \phi_1 \rangle \quad (5-4)$$

$$E_1 = -\epsilon_1^* + \epsilon_2 + \langle \phi_1^* \phi_2 | H_{12} | \phi_1 \phi_2 \rangle + \langle \phi_1 \phi_2^* | H_{12} | \phi_1^* \phi_2 \rangle \quad (5-5)$$

ここで、 $\epsilon_1$ と $\epsilon_2$ はそれぞれ基底状態と励起状態のエネルギーである。物理的な会合体のサイズは成長すると数nmにも及ぶが、光学的にコヒーレントな]会合体のサイズは、吸収帯の最大波長や吸収帯と比較することにより見積もることができる。すなわち、]会合体を構成する分子の数をNとすると、N量体とn量体の]会合体の単量体からの分光シフト $\Delta\lambda_n$ と $\Delta\lambda_n$ は、

関連書

半導体デバイスの基礎 (上・中・下)

B.L.アンダーソン/R.L.アンダーソン 著 樺沢宇紀 訳 A5・298～392頁 定価〔本体(上=4,200円・中=4,800円・下=4,800円)+税〕

半導体デバイスの物理

岸野正剛 著 A5・242頁 定価(本体3,800円+税)

丸善出版株式会社

〒101-0051 東京都千代田区神田神保町2-17 神田神保町ビル6階 書籍営業部 TEL(03)3512-3256 FAX(03)3512-3270 http://pub.maruzen.co.jp/

丸善出版発行 FAX 03-3512-3270

取扱店

注 有機半導体の基盤と原理 —無機半導体・銀塩写真に照らして— 冊  
定価(本体6,800円+税) ISBN978-4-621-08870-8

文 お名前

ご住所 〒

TEL

※ご注文をいただいた個人情報は、書店、取次(流通)・弊社間での商品手配の目的に利用させていただきます。