



## 有機薄膜デバイスと単一分子デバイス

分子集団研究系分子集団動力学研究部門 尋 田 博 一

2000年4月に分子集団動力学研究部門に着任いたしました。紙面をお借りしまして、研究室（および研究テーマ）の紹介をさせていただきます。とはいいいましても、まだ「室」を構成するに至っておりません。10月にブレーメン大学よりHarald GraafがIMS Fellowとして着任し、ようやく研究の方向を議論できるようになりました。来年4月からは総研大を受験予定の学生さんが2名居りますので、今よりは賑やかになるのではと期待しています。

研究テーマを「有機分子を用いたナノデバイスと単一分子デバイスの構築に関する基礎研究」に据えたいと思っています。ここではこの分野の現状と将来性について紹介したいと思います。

### 【1】有機薄膜デバイスの歴史と現状

1950年の有機半導体の発見<sup>1)</sup>、1954年の有機伝導体の発見<sup>2)</sup>および1977年の導電性ポリマーの発見<sup>3)</sup>以降、有機材料を電子デバイスの能動素子として利用する気運が高まり、1980年代に入って有機電界発光ダイオード(OLED)<sup>4,5)</sup>や有機電界効果トランジスター(OFET)<sup>6-8)</sup>に関する研究が盛んとなりました。OLEDは、1987年のTangらによる正孔輸送層/電子輸送層の積層型OLEDの開発が大きなブレイクスルーをもたらされました。<sup>4)</sup> それでも、この時点では、実用化は難しいであろうとの予測が大半を占めていました。しかし、1999年パイオニアがカーステレオにOLEDを実装し、<sup>9)</sup>一旦は開発から撤退していたいくつかのメーカーも巨額の設備投資を開始しています。現在は高輝度化・フルカラー化・フレキシブル化に関する開発競

争が行われており、<sup>10)</sup> 欧米では、このOLEDを用いた新しい技術や商品に関する情報がベンチャー会社のホームページを華やかに彩っています。

一方、OFETに関しては、チオフェンオリゴマーが大きなキャリア移動度( $10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/Vs)を持つことで期待が寄せられましたが、アモルファスシリコンの持つ移動度(1~10 cm<sup>2</sup>/Vs)にはおよぶ物質が得られなかったことから、多くの企業がその開発から離れていきました。しかしながら、ここ2~3年の間に大きなブレイクスルーがいくつかもたらされ、アメリカやドイツで実用化に向けた研究が再燃しています。ひとつは、ペンタセンが蒸着膜の形で1 cm<sup>2</sup>/Vs程度の正孔移動度を示したことと、<sup>11)</sup> もうひとつは、大気中でも安定なn型半導体特性を示す有機材料が発見されたことです。<sup>12)</sup> これにより、OFETを組み合わせた論理回路や有機材料の特性を活かしたフレキシブルトランジスターが発表されています。<sup>13)</sup>

### 【2】OFETのしくみ

図1にOFETの概略図を示します。基本的には絶縁膜の片側にゲート電極、反対側にソースおよびドレインの電極を持ち、有機半導体をその上にコートした構造となっています。通常はゲート電極として高濃度にドーブされたシリコンを用い、その上に均一な熱酸化膜を作製し絶縁層として利用します。ゲート電極に正(または負)のバイアスを加えることにより、有機薄膜と絶縁層界面に電子(または正孔)キャリアが蓄積され、ソース・ドレイン間の電流が制御されます。例として、フタロシアニン蒸着膜を用いて作製したOFETの特性を図2に示しま

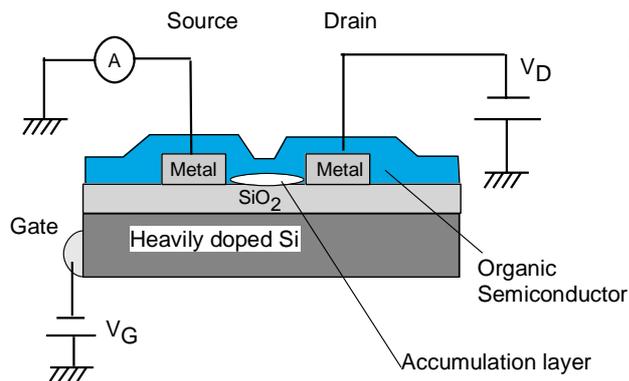


図1 . OFET の概略図。

す。<sup>14)</sup> 大気中では正孔が多数キャリアとなっており、ゲート電極に負バイアスを印加するにつれ、ソース - ドレイン電流が増加しているのがわかります。

P型半導体のキャリアの起源は、酸素の吸着の影響と考えられていますが、N型半導体における不純物の起源はよくわかっていません。FETとしての素子特性は、有機薄膜の構造によるキャリア移動度の大きさだけでなく、電極材料や有機薄膜との界面電子状態が影響を与えることがわかっており、技術的工夫による特性改善の余地が残されています。<sup>13)</sup>

### 【3】単結晶FET

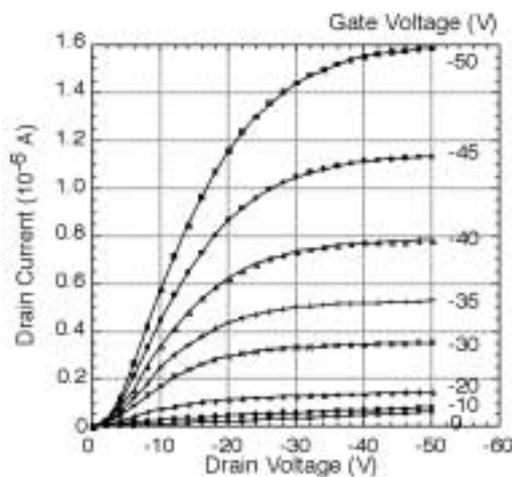
ごく最近、Bell Labから有機単結晶を用いたFETに関し、注目すべき論文がたてつづけに発表されました。<sup>15-18)</sup> ひとつはC<sub>60</sub>やペンタセンの単結晶が、電界によるキャリア集積により極低温で超伝導状態になるという報告です。<sup>15,16)</sup> 単結晶に間隔25 μmの電極を取り付けその上に絶縁層としてアルミナを蒸着しています。100 V以上の電圧の印加が必要ですが、1 cm<sup>2</sup>あたり10<sup>14</sup>個のキャリアが集積され、超伝導が観測されています。もうひとつはテトラセン単結晶FETを用いて数Vの電圧印加でレーザー発振を実現したことです。<sup>18)</sup> 単結晶の電界発光は通常数百Vの電圧印加が必要ですが、FETによるキャリア注入により低電圧での駆動を実現しています。

これらの研究成果は、今後のFET研究において下記のような展開を期待させます。まず、基板材料や有機材料に大きな広がりをもたらされます。これまで、有機材料の上にアルミナを蒸着することは有機物を分解・昇華させるおそれがあるため試みられた例はありませんでした。今回のようにゲート絶縁膜を後から作製することが可能であれば、薄膜を支持する基板材料はシリコン酸化膜である必要はなくなり、さまざまな単結晶基板を用いることが可能となります。次に、ナノメートルサイズの有機グレインの電気特性に興味を持たれます。報告によると超伝導のコヒーレント長は数nmであり、このサイズの有機グレインは比較的容易に作製でき、そのFET特性の測定は興味深いと思われる。

### 【4】分子を用いたFETの作製と今後の展望

図1の構造において、ドレイン - ソース電極の間隔を分子スケールにまで小さくすることにより、分子のFET特性を測定することが可能となります。すでに1本のカーボンナノチューブ<sup>19)</sup>や1個のC<sub>60</sub><sup>20)</sup>を用いたFETが製作されその動作について議論されています。電極間隔は前者が200 nm、後者が1 nmです。すでに我々は分子1個のスイッチング特性を調べることができるようになりつつあります。

図2 . チタニルフトロシアニン薄膜のFET特性。



純粋な有機分子は本来「真性」状態となるべきですが、ほとんどの有機物は合成時の不純物または雰囲気ガスの影響を受けてp型、n型のどちらかを示す外因性半導体となります。カーボンナノチューブでさえ電気伝導度はガスの影響を強く受けます。すなわち雰囲気によりフェルミ準位が移動してしまいます。不純物を制御しない限り、薄膜デバイス、単一分子デバイスの開発と動作原理の解明は難しいと思っています。また不純物制御により、有機材料では両極性 (ambipolar) トランジスタの実現が可能です。有機材料のキャリア移動度は正孔・電子ともほぼ同じ値を示すものが多く、ambipolar 状態の利用は無機半導体では真似のできない素子を実現させると期待されます。

分子研では薄膜および単一分子系において、ambipolar なトランジスタ動作の実現を試みます。さらにシリコン - 炭素結合を起点とする分子組織体を構築し、局所的な電子状態を調べ、分子スケール電子デバイスの設計指針を与えたいと考えています。次回 投稿の機会が与えられた時には、新しい成果を紹介できるようにがんばりたいと思います。

#### 【文献】

1) H. Akamatu and H. Inokuchi, *J. Chem. Phys.* **18**, 810 (1950).

- 2) H. Akamatu, H. Inokuchi and Y. Matsunaga, *Nature* **173**, 168 (1954).
- 3) C. K. Chiang, C. R. Fincher Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 1098 (1977).
- 4) C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
- 5) 総説として、筒井哲夫, *光学* **29**, 225 (2000).
- 6) A. Tsumura *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1210 (1986).
- 7) A. Assadi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 195 (1988).
- 8) M. Madru *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **142**, 103 (1987).
- 9) <http://www.pioneerelectronics.com/features/9904-OELPreview1.asp>
- 10) <http://www.ee.princeton.edu/~ocmweb/>
- 11) S. F. Nelson *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1854 (1998).
- 12) Z. Bao *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 207 (1998).
- 13) <http://jerg.ee.psu.edu/>
- 14) H. Tada *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 873 (2000).
- 15) J. H. Schön *et al.*, *Science* **288**, 656 (2000).
- 16) J. H. Schön *et al.*, *Nature* **406**, 702 (2000).
- 17) J. H. Schön *et al.*, *Science* **288**, 2338 (2000).
- 18) J. H. Schön *et al.*, *Science* **289**, 599 (2000).
- 19) S. J. Tans *et al.*, *Nature* **197**, 49 (1998).
- 20) H. Park *et al.*, *Nature* **407**, 57 (2000).

## 分子研に着任して

錯体化学実験施設錯体物性研究部門 川口博之

平成12年5月に名古屋大学大学院理学研究科から分子科学研究所・錯体化学実験施設・錯体物性研究部門の助教授として着任しました。赴任にあたり、分子科学研究所ならびに名古屋大学の諸先生方、事務の皆様大変お世話になりました。この場をお借りしてお礼申し上げます。

赴任した当初は、学生が20名以上いる研究室から分子研に来ましたので、かなり寂しい気がしました。今ではこの研究所の雰囲気にもなれ、たまに大学の研究室を訪ねるとその人の多さに、逆に疲れる様になりました。私をはじめ分子研を訪れたのは、助手として名古屋大学理学部の巽和行教授の研究室に赴任した時です（今から6年程前）。当初、研究室には単結晶X線回折装置がなく、分子研の施設利用で構造解析を行い月に1回程度、お世話になっていました。1週間の使用期間内にできるだけ多くの構造を決定するために、南実験棟の地下室にあった測定室で夜を明かしたことを良く覚えています。それからは、岡崎コンファレンスや研究会などで分子研を訪ねる機会が多くなりましたし、平成10年から錯体実験施設の流動部門の助手として1年半お世話になりました。そして今回、この分子研で独立して研究する機会を与えられました。赴任が決定した当初は、正直なところ喜びよりも、自分の研究能力や研究室の運営に対しての不安が大きかったのですが、この岡崎から新しい錯体化学を発信できるよう努力していきます。

我々のグループでは合成実験を中心に研究を進めていきますが、南実験棟の合成実験用に整備された部屋を研究室として使用できましたので、ガラス器

具をセットするだけで実験をスタートすることが出来ました。しかし、我々が合成する化合物の構造決定にはNMRなどは補足的なデータを得るのに使えるだけで、最終的にはX線構造解析を行う必要があります。茅所長と錯体化学実験施設の先生方の尽力により、施設のX線回折装置をCCD検出器を搭載した装置に更新することができました。従来の測定装置だと数日（1週間以上の時もあります）かかる測定が、新しい装置だと1日で終了します。この装置の導入で研究のスピードアップが期待できますし、従来では反射の測定ができなかった微量結晶の構造決定も可能になります。

研究内容についてですが、我々のグループでは、新しい有機金属化合物や配位化合物の合成、構造、反応性、および結合や電子状態に興味をもち、研究を行っています。これまで金属錯体および有機金属化合物の合成に関する研究、特に硫黄やセレンを配位子とするカルコゲニド化合物の研究を中心に行ってきました。現在、これまで行ってきた研究を踏まえて、カルコゲンを配位子にもつ錯体化学を中心に以下の研究を進めています。

金属硫化物は水添反応や脱硫反応等の触媒としてはたらくが、これに第二の金属を添加すると触媒活性が向上することが知られています。一方、金属酵素の活性中心には様々な異核金属クラスター（ニトロゲナーゼ、ヒドロゲナーゼ等）が存在することが知られています。我々は、興味深い反応性を示すこれら異核金属硫黄化合物を手本として、



異核金属カルコゲニドクラスターを設計・構築し、工業触媒や金属酵素よりも優れた機能をもつ異核金属カルコゲニドクラスターの創製を行っています。

生体内では金属硫黄クラスターが多く存在し、これらが高度に集積化することにより電子伝達反応や触媒反応を円滑に行っています。そこで、金属硫黄クラスターを段階的に連結することにより、各段階において新しく発現する物性や反応性と構造の関係を明らかにし、金属硫黄クラスターの潜在的な機能の開拓を目指します。

金属酵素の活性中心に存在する金属-硫黄化合物や脱硫触媒のモデル化合物として、錯体化学者により様々な金属-硫黄クラスターが合成されています。しかし、金属-硫黄クラスターの合成で反応式から生成物を予測することは難しく、目的とした構造をもつ化合物を構築する有用な合成法はありません。このことが金属-硫黄クラスターの研究において大きな問題点のひとつになっています。そこで金属-硫黄クラスターの合理的な合成法の開発を行っていきたくと考えています。

窒素分子は不活性な分子ですが、様々な金属錯体に結合できることが現在、知られています。しかし、硫黄配位子をもつ窒素錯体の例は非常に限られています。これは生体内で活性中心に金属硫黄クラスターをもつ窒素固定化酵素が窒素分子のアンモニアへの変換反応を温和な条件で行っていることと対照的です。我々はチオラートやスルフィド配位子をもつ金属錯体上での窒素分子の活性化を目指し研究を行っています。

以上の研究を通してこれまでにない結合様式、構造および反応性をもつ化合物を合成していきたいと考えています。現在、研究室の立ち上げの最中であり、先に述べた課題以外に何かオリジナルなテーマを見つけようと奮闘中です。

現在、研究室のメンバーは私と名古屋大学大学院からの受託院生の2人の合計3人です。この研究室紹介が掲載されるころには新しく助手がグループに参加している予定です。まだ小さなグループですが、広い視野に立って、楽しみながら研究を進め、化合物を見ただけで我々が行った研究であることが皆さんに理解していただけるような独自の錯体化学・無機化学を展開していきたいと考えています。