次世代機能性素材としての有機分子薄膜

▼無機材料から分子材料へ▲

ラジオの箱の中に真空管が入っていた時代がありました。本誌の若い読者の中には、そのような時代をご存知ない方も多いかと思います。真空管は白熱電球の中に数種類の電極を挿入した構造をしており、落とせば割れるし、長く使っているとフィラメントは切れ、決して便利なものではありませんでした。それでも、整流作用や増幅作用を立派に示す真空管は当時のエレクトロニクスを背負って立つホープでした。

彼の運命は今世紀半ばのトランジスタの発明によって大きく変わりました。ゲルマニウムやシリコンを単結晶にし、純度を上げると真空管と同様の機能を示すことが見いだされたのです。トランジスタのサイズは米粒以下で衝撃にも強く、携帯用のいわゆるトランジスタラジオが発売されるのに時間はかかりませんでした。その後、トランジスタは小さくなり集積化されて、IC(集積回路)やLSI(大規模集積回路)が登場しました。その用途はラジオやテレビ、卓上計算機にとどまらず、コンピュータへも使われることとなります。エレクトロニクス時代の幕開けです。その後のコンピュータ技術の進展は、多くの方がご存知のことでしょう。

こうした技術革新の波は同時に周辺技術の進歩を促しました。大容量の情報を記録する技術やブラウン管に替わる表示デバイスの開発、充電式電池の改良などがそうです。また、より速く、より小さく、より低消費電力のコンピュータの開発自体も高度情報化社会を担うテクノロジーとして社会的急務となっています。ところで、ゲルマニウムやシリコンから始まった電子産業および周辺産業技術は、従来の延長線上で進化し続けることが可能でしょうか？

“分子素子”というコンセプトが米国海軍研究所のカーターによって提案されたのは1979年のことです⁽¹⁾。無機材料の機能を“分子”に担わせ、たとえば分子1個または数個をトランジスタやメモリー素子として利用しようという発想です。1981年のワークショップでマツカりはタンパク質分子の高度に特異的な構造と電気的性質、分子識別の機能を利用した分子素子を提案しました。“分子素子”というコンセプトは研究者に強烈なインパクトを与えましたが、20年を経た現在においても具体化されていません。機能性材料としての有機分子の応用の究極として位置づけられますが、その実現は時期尚早といったところでしょうか。

精微で、多彩な機能を有し、わずかなエネルギーで機能する生命体は機能性材料の良きお手本であることに違いありません。シリコン太陽電池が光エネルギーを電気エネルギーに変換するよりも高い効率で、植物は独自に発達した光合成系を用いて光を化学エネルギーに変えています。また、自然環境との適合を考えた場合、分子材料が無機材料に比べて優れていることは今さら説明するまでもないでしょう。

▼分子の性質と機能性材料への応用▲

無機材料は基本的に原子の集合体です。個々の原子は機能と呼べるような特に際だった性質をもっているわけではありませんが、原子が集まることによって様々な機能が発現し、機能性材料として利用できます。先に述べたように、シリコンやゲルマニウムの結晶が半導体として振る舞い、トランジスタなどに応用されているのがよい例です。微細加工技術が進歩すれば飛躍的にトランジスタを小さくすることはできます。しかし、もともと原

表 1 ■ 分子の性質と機能性材料への応用

有機分子の性質	原理	応用例
光の放出 (蛍光・燐光)	エレクトロルミネセンス	発光型表示素子
光の吸収	フォトクロミズム 光化学ホールバーニング	高密度情報記録材料 超高密度情報記録材料
	光伝導性	OPC (コピー用ドラム)
	光起電圧効果	太陽電池
酸化還元能	エレクトロクロミズム	着色型表示素子
	可逆的ドーピング	充電式電池
非線形光学効果	波長変換	レーザー用素子
触媒能		高感度・高選択性センサー

子1個では機能しないわけで、微小化には自と限界があります。また、集積化が高度に進むと素子の発熱も大きな問題となります。

無機材料を構成する原子が、共有結合、イオン結合、金属結合などの強い力によって互いに結びついているのに対して、分子材料を構成する有機分子はファンデルワールス力という比較的弱い力で集合体を形成しています。結合力の違いは、無機材料と分子材料との機械的な強度の差となって現われます。機械的な弱さは欠点ですが、分子材料中の有機分子は集合状態においても分子本来の機能(性質)を保持している点に注目すべきです。光の吸収や放出(蛍光、燐光)、光互変異性、触媒作用、酸化還元能などの様々な性質を示すのです。また、こうした凝集構造をとることによって、伝導性(半導体性)などの新しい機能が発現する点に分子材料の大きな特徴があります⁽²⁾。これらの新機能を分子自身が元からもっている性質と組み合わせることにより、新しい機能性材料の創製が可能となります(表1)。表中のすべての例を解説するだけの誌面のゆとりはありませんので、その中の数例を取り上げて見てゆきましょう。

蛍光色素を真空中で加熱、昇華させて薄膜を得ることができます。この薄膜の両面に適当な種類の金属電極を配し、電圧をかけると分子薄膜中に電流が流れ、薄膜は光ります。これは有機エレクトロルミネッセンスと呼ばれ、膜中の分子が電流によって励起されて蛍光を発する現象です。無機材料を用いた発光素子より低い電圧(数ボルト)で光り、発光色は蛍光色素の選択、あるいは色素への化学的な分子修飾によって変化させることができます。特に後者の性質は、無機材料では考えられないものです。現在、ブラウン管や液晶に替わる新しい表示媒体として、実用化を目指した研究が企業や大学の研究室で活発に行なわれています。

分子材料は情報記録材料としても研究されていま

す⁽³⁾。フォトクロミズムとは、ある有機分子が光照射によって異なる吸収スペクトルを示す2つの状態間を可逆的に変化する過程です。簡単な例として、アゾベンゼンの光幾何異性化反応があげられます。アゾベンゼンは紫外光照射によって *cis* 体となり、可視光を照射すると熱的に安定な *trans* 体に戻ります。したがって、アゾベンゼンを塗布した基板に特定の波長のレーザー光を照射すれば *trans* 体を *cis* 体に、その逆も可能となります。このようにして、デジタル情報(0 または 1)を基板表面に *trans* 体-*cis* 体として記録することができます。

超高密度の記録方式として注目されているのが PHB(光化学ホールバーニング)を用いたものです。原理の詳細な説明は省略しますが、有機分子をポリマー中に分散させた薄膜上の1点に異なる波長のレーザー光を照射し、数百以上もの情報を記録しようというものです(多重光記録方式)。将来的には、現行の光記録方式の3桁から4桁上の高密度化が可能と考えられています。興味深いことに、PHBを示す有機分子としてポルフィリンやフタロシアニンが有望視されています。

これまでに述べた例では、いずれも分子の多様な性質のうちの一つを利用しているのですが、複数の有機分子を組み合わせるともっと面白い応用も可能となります⁽⁴⁾。3種類の分子薄膜を積層した図1の例では、薄膜1は光を吸収、薄膜2は発光、薄膜3は高効率で電荷を運びます。その結果、赤い光を緑に変換できるのです。これは波長変換で、それも光子エネルギーを増加させています。また、入射光に対して出射光強度は数十倍高く、光を増幅することができます。さらに、一度光を照射すると、その後照射を止めても外部電源を取り除かない限り、発光し続けます(メモリー効果)。発光の効率や速度など、改善すべき点は多くあるわけですが、分子の多様

図 1 ■ 分子薄膜の応用例

図 2 ■異なるタイプの伝導性を示す 2 種類のポルフィリン

性を考えると問題点を克服するのも困難なことではないでしょう。

▼分子薄膜は半導体▲

もう一度ゲルマニウムやシリコンの話に戻ります。これらの結晶が半導体である証拠の一つは、金属の場合と違って温度を上げると電気抵抗が下がることです。タンパク質を含め、大抵の有機化合物は薄膜の状態で同様の性質を示します。また、分子薄膜を適当な金属と接触させると無機半導体と同様に整流作用や光起電圧効果が観測されます。こうした理由から、分子薄膜は“分子半導体”または“有機半導体”と呼ばれることがあります⁽⁵⁾。ポルフィリンを真空昇華させて作った薄膜も半導体として振る舞い、光起電圧効果を利用すると光エネルギーを電気エネルギーに変換できます（太陽電池）。

無機半導体には *p* 型と *n* 型の 2 種類があり、固体中を移動する電荷が正 (positive) か負 (negative) かによって分類されます。興味深いことには、ポルフィリン半導体にも *p* 型と *n* 型の 2 種類が見つかっています⁽⁶⁾。図 2 の無金属テトラフェニルポルフィリンは *p* 型ですが、4 個のフェニル基をピリジル基で置換すると *n* 型半導体となります。この 2 種類のポルフィリンの分光学的な性質は酷似しており、吸収や蛍光スペクトルから区別することはできません。それにもかかわらず、集合状態での伝導タイプ (*p* 型または *n* 型) が異なるのは分子間の相互作用の違いを反映しているからでしょうか。この点を明らかにするために、分子薄膜中の電荷移動機構やエネルギー構造に関する研究が活発に行なわれています⁽⁷⁾。こうした研究を通して明らかになった点の一つは、意外にも分子半導体は時として無機半導体よりも半導体らしく振る舞い、半導体物理学から予測される挙動をすることです。

分子材料は次世代の機能性材料として、今後も多くの研究者によって基礎と応用の両面から研究されてゆくものと思われます。これまで、こうしたアプローチは物理、電気あるいは化学分野の研究者によって進められてきました。研究の最終的な目標はカーターの唱える“分子素子”であり、また生体分子の機能を模倣した人工系の構築です。これから先、このような複雑で巧みなシステムを工夫し、機能性材料研究にブレークスルーをもたらすのは、生物あるいは生命分野の研究者の知識とそれに基づく発想かもしれません。まったく異なる観点から自分の研究を眺めてみるのは、境界領域研究への第一歩ではないでしょうか。新しい展開が見えてくるかもしれません。本稿がわずかでもその手助けになれば幸いです。

- 1) F.L. Carter (ed.): “Molecular Electronic Devices”, Marcel Dekker, Inc., New York, 1982.
- 2) P.J. Jortner & P.M. Ratner (eds.): “Molecular Electronics”, Blackwell Science, Oxford, 1997.
- 3) 竹田政民他(編): “情報記録システム材料”, 学会出版センター, 1989, p. 91.
- 4) M. Hiramoto, K. Yoshimura & M. Yokoyama: *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 324 (1992).
- 5) J. Simon & J.-J. Andre: “Molecular Semiconductors”, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- 6) K. Yamashita, Y. Harima & T. Matsubayashi: *J. Phys. Chem.*, **93**, 4184 (1989).
- 7) (a) Y. Harima, K. Takeda & K. Yamashita: *J. Phys. Chem. Solids*, **56**, 1223 (1995); (b) Y. Harima, H. Okazaki, Y. Kunugi, K. Yamashita, H. Ishii & K. Seki: *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 1059 (1996); (c) Y. Harima, S. Furusho, K. Okazaki, Y. Kunugi & K. Yamashita: *Thin Solid Films*, **300**, 213 (1997); (d) Y. Harima & K. Yamashita: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 2733 (1997).

(播磨 裕, 広島大学総合科学部)