

# 分子技術、新ステージへの胎動 要旨集

～ 科学・技術として今、期待されることは ～

日時 平成22年 9月16日(日) 13:00～18:20

会場 2010年秋季 第71回 応用物理学会学術講演会会場 長崎大学文教キャンパス 中部講堂(NA会場)

コーディネーター: 工藤一浩(有機分子・バイオエレクトロニクス分科会幹事長、千葉大学)

## プログラム

■ 13:00～13:40 司会 工藤一浩(千葉大学 教授)

1 13:00～13:20 分子技術コンセプト「技術俯瞰における分子技術の多面性」

曾根純一(物質・材料研究機構 理事、JST-CRDS 特任フェロー)

2 13:20～13:40 分子性・合成分子技術・分子技術イニシアティブ

村井眞二(奈良先端科学技術大学院大学 理事・副学長、JST プラザ大阪 総館長)

■ 13:40～15:10 司会 曾根純一(物質・材料研究機構 理事、JST-CRDS 特任フェロー)

3 13:40～14:10 光との相互作用、光・磁性制御の分子技術

大越慎一(東京大学 教授)

4 14:10～14:40 バイオとエレクトロニクスの融合を実現する分子技術

田畑 仁(東京大学 教授)

5 14:40～15:10 印刷法で作製する有機デバイス  
一切った貼ったのフォトリソプロセスからオンデマンドプロセスとしての印刷技術

八瀬清志(産業技術総合研究所 研究部門長)

■ 15:10～15:30 休 憩

■ 15:30～16:30 司会 八瀬清志(産業技術総合研究所 研究部門長)

6 15:30～16:00 分子技術に基づくエネルギーデバイス応用

早瀬修二(九州工業大学 教授、JSTさきがけ 研究総括)

7 16:00～16:30 分子技術に基づく新機能デバイス創成 -分子スピントロニクス-

多田博一(大阪大学 教授)

■ 16:30～18:00 司会 川合知二(大阪大学 教授、JST-CRDS 特任フェロー)

8 16:30～17:00 分子技術に基づく有機トランジスタ

工藤一浩(千葉大学 教授)

9 17:00～17:30 分子技術に基づく感性バイオセンサー

都甲 潔(九州大学 主幹教授・研究院長)

10 17:30～18:00 分子技術と有機エレクトロニクスの将来展望

筒井哲夫(九州大学 名誉教授、JSTさきがけ 研究総括)

■ 18:00～18:20 共同司会 工藤一浩、曾根純一

11 18:00～18:20 ショートパネル 工藤一浩、曾根純一、他

特別公開シンポジウム  
「分子技術、新ステージへの胎動」  
～科学・技術として今、期待されることは～

はじめに

環境・エネルギー問題への取り組みを始め、持続可能社会の実現に向けた様々なアプローチがなされています。このシンポジウムでは、異分野の技術領域が融合する新たな技術の流れとして「分子技術」を取り上げます。分子に関する物理、化学、生物の諸学術分野および先端的材料・デバイス技術、低環境負荷のプロセス技術とを融合させ、さらに社会との接点へ展開するとき、そこには新しい語「分子技術」で表現される広大な未知領域が現れてきます。

「分子技術」とは、分子を設計・合成・操作・制御・集積することによって、分子の特性を活かして所望の機能を創出し、応用に供するための一連の技術です。それにより、新材料、新デバイス、新プロセス、有用物質等の創出に資することを意図した、分子の自在制御を目的とする技術の総称が、分子技術です。このような分子技術は、特定の学術領域に閉じた研究開発だけでは確立されず、学術領域間の連携と融合、さらに技術分野間の連携・融合によって確立されていくものと考えられます。

## Molecular Technology

これを、国の基盤となる一大技術集積とし、将来の環境・エネルギー・生活の諸課題に備えることが大きな目標となります。

応用物理学会は物理、工学、光学、材料科学、デバイス応用など広範囲の研究分野を扱う学会であります。特に、学術講演会では若手人材育成を視野に入れた自由な雰囲気活発な議論を行うことが大きな特長となっており、学術分野間の連携・融合を目指す場となっております。今回は表題のキーワードでもある「分子技術」に最も関連の深い応用物理学会、有機分子・バイオエレクトロニクス分科会が中心となり、応用物理学会・JST 共同特別公開シンポジウムを企画いたしました。このシンポジウムにおいて、最先端の研究動向を紹介して頂くことによって新しい「分子技術」の概念を感じて頂き、共通の課題抽出や今後の進むべき方向性を浮き彫りにすることによって、日本のみならず諸外国をも牽引する次世代科学技術の発展につながれば幸いです。

シンポジウム開催実行委員  
(千葉大) 工藤一浩  
(NIMS/JST) 曾根純一  
(JST) 田中一宜  
(奈良先端大/JST) 村井眞二  
(JST) 河村誠一郎  
(JST) 永野智己  
(JST) 中山智弘

---

Molecular Technology



## 目 次

1. 分子技術コンセプト「技術俯瞰における分子技術の多面性」	曾根純一 (JST/NIMS) …	4
2. 分子性・合成分子技術・分子技術イニシアティブ	村井真二 (奈良先端大) …	6
3. 光との相互作用、光・磁性制御の分子技術	大越慎一 (東大) …	10
4. バイオとエレクトロニクスの融合を実現する分子技術	田畑 仁 (東大) …	12
5. 印刷法で作製する有機デバイス – 切った貼ったのフォトリソ プロセスからオンデマンドプロセスとしての印刷技術 –	八瀬清志 (産総研) …	16
6. 分子技術に基づくエネルギーデバイス応用	早瀬修二 (九工大) …	20
7. 分子技術に基づく新機能デバイス創成 – 分子スピントロニクス –	多田博一 (阪大) …	22
8. 分子技術に基づく有機トランジスタ	工藤一浩 (千葉大) …	26
9. 分子技術に基づく感性バイオセンサー	都甲 潔 (九大) …	30
10. 分子技術と有機エレクトロニクスの将来展望	筒井哲夫 (九大/JST) …	34
参考資料 JST 研究開発戦略センターにおけるワークショップ開催概要報告		… 36

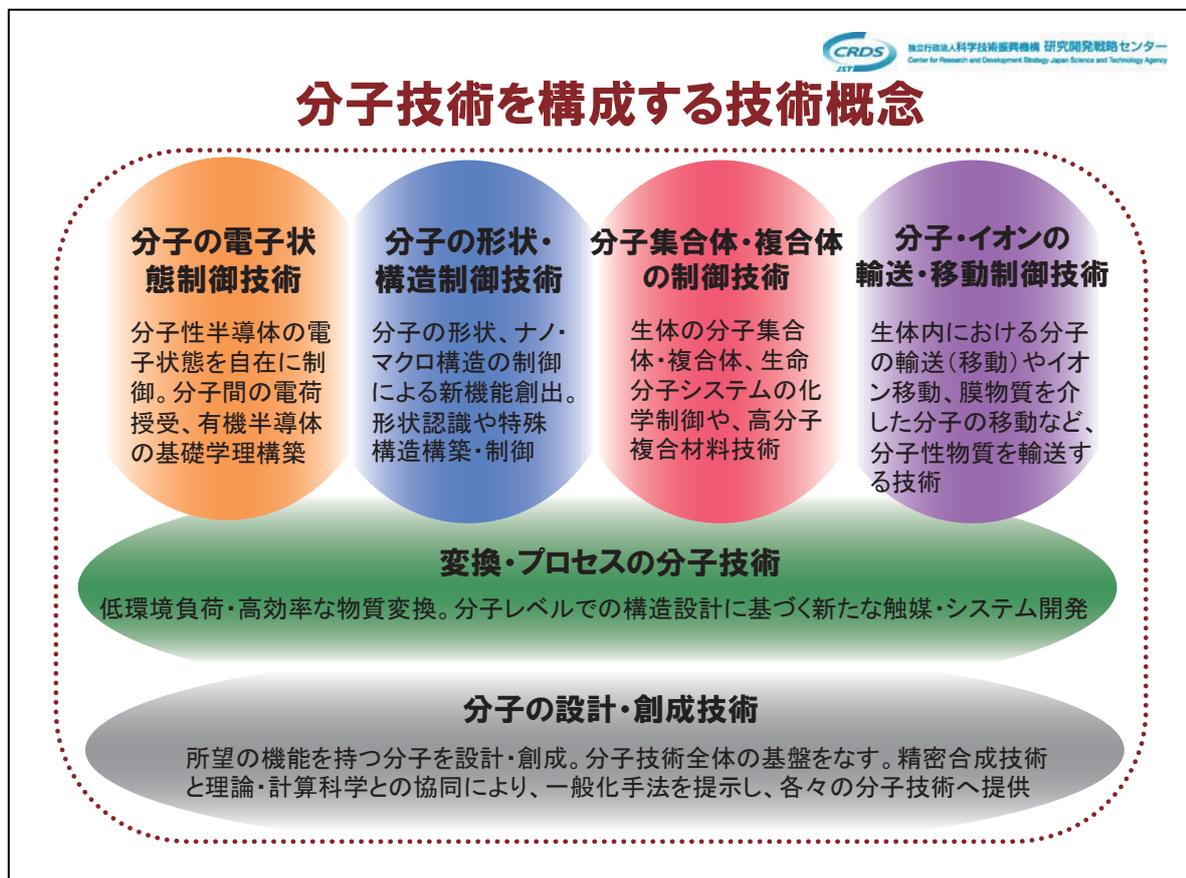
分子技術コンセプト「技術俯瞰における分子技術の多面性」

物質・材料研究機構、科学技術振興機構 曾根純一

これまでエレクトロニクス産業を牽引してきた半導体の微細化による電子機器の性能向上が、もはやストレートには期待できなくなっている一方で、時代は性能向上だけでなく半導体では実現できない多様な機能を持ったデバイスを要求している。また、環境・エネルギー問題が深刻化する中、太陽電池、光合成といった太陽エネルギー活用技術、さらには環境負荷の小さな製造技術が重要となっている。一方、バイオの世界でもタンパク質構造の分子レベルでの理解が進み、創薬、医療、健康といった領域での新たな展開が期待されている。これらの要請に答えるために、分子レベルからの素材、さらにはデバイスのイノベーションが求められており、それを可能にするだけの分子レベルのシミュレーション技術、計測技術、さらには分子科学としての知の蓄積が整いつつある。材料科学は世界の中で日本が強さを発揮してきた学問分野であり、それをバックに素材産業、電子部品産業では世界をリードする製品群も多い。材料科学の一分野として発展しつつある分子科学も日本が世界のリーダーの一翼を担っており、これまでの蓄積された知見を基に、広範な応用を可能にする技術として発展が期待されている。そのポテンシャルの一端は既に実用に供されつつある有機 EL、分子標的薬、さらには近年、研究開発が盛んな有機太陽電池、有機エレクトロニクス等に見ることができる。今後はさらに、医療・健康、情報通信、環境・エネルギーなど幅広い応用分野からの要請が高まる中であって、それらに的確に答えていける「分子技術」の体系を構築し、その基盤技術を向上させ、有効な分子材料の設計指針を取り揃えておくことが重要になってくると考える。

以上の問題意識から、科学技術振興機構（JST）研究開発戦略センター（CRDS）では、東京大学の中村栄一教授にコーディネータを依頼し、平成 21 年 12 月 17 日に『科学技術未来戦略ワークショップ「分子技術」』を開催した。ワークショップでは、「分子技術」を分子科学の知見を基に、分子や分子の集合体から所望の機能を創出し、広範な応用に結び付けていく一連の技術と定義し、「分子技術」が今後の日本にとって基幹的な技術になり得るのかを検証することを目的とした。検証にあたっては、「分子技術」を、「設計・創成」、「電子状態制御」、「形状・構造制御」、「集合体・複合体」、「変換・プロセス」、「物質輸送」といった 6 つの構成要素に分け、それぞれの領域で有識者からの講演を頂き、議論を行った。これらの議論を通じて、分子技術が提供する多様な機能、多様な応用への可能性、さらには応用に至るための技術課題が浮き彫りにされ、国として「分子技術」の研究開発を推進、加速し、日本の産業競争力に結び付けていくべきとの認識を新たにした。そのためには、化学、物理学、生物学、情報学、工学など、広範な学術分野・技術分野間の連携・融合が必須であり、その象徴ともいえるナノテクノロジーの進化が重要である。CRDS では今回のシンポジウムにさきがけて 2010 年 3 月、日本化学会においてシンポジウム「分子技術イニシアティブ」を開催しており、さらに今回、応用物理学会との特別公開シンポジウムを開催する運びとなった。本応用物理学会主催のシンポジウムでは、化学会主催のシンポジウム、あるいは JST のワークショップとはまた異なった視点での議論がなされるものと期待する。これらを口火に、今後さらに物理学会や分子生物学会などの代表的学会とも連携をはかり、「分子技術」に

関して異分野融合の研究の流れを産み出し、国への積極的な提言に結びつけていこうと考えている。



## 分子性、合成分子技術、分子技術イニシアティブ

奈良先端科学技術大学院大学 村井眞二

### 1. 「分子技術イニシアティブ」の目標および目標を達成するための道筋

#### 1-1 目標

米国はバイオ技術が強い。情報技術でも米国は強いが中国の猛追がある。我が国は材料技術が強く、なかんずく分子技術が強い。このような状況を将来にわたり確固たるものにすることが、このイニシアティブの目標となる。国家の基幹技術の育成を目指す。

強いとは産業と技術と科学が世界を先導していることをいう。

分子技術を鍵とする高付加価値産業がわが国の経済を支えるとともに、世界における環境・エネルギー・食糧の保全と健全な生活維持への広い貢献が期待される。

#### 1-2 目標へ至る道筋

幅と厚みの獲得がなによりも重要である。分子技術は少数の巨峰を目指すプロジェクトではなく、様々なピークを持つ連峰の山塊を目指すものである。富士山型ではなくヒマラヤ山系型を目指す。分子が持つ特徴の最たるものが多様性である。多様な技術と多様な製品が育つための国策が重要である。例えば、ディスプレイ製品の中には数十種もの分子性物質が用いられ、そのいずれにおいても我が国のシェアが圧倒的である。ファンディング、評価、投資、税制、研究システム、社会システムなどあらゆる面での総がかりともいべき育成策が求められている。

#### 1-3 キュリオシティードリブンとニーズドリブン

両者ともに重要。特に種々のレベル、種々の時間軸のニーズを見定めた開発システムの構築が必要。いわゆる、ゼロ、ゼロ新、ピカ新、いずれもが実は分子技術の広い発展には重要である。

### 2. 分子性・・・分子技術の源泉

#### 2-1 分子は他の物質にはない種々の際立った特長を持つ。

##### 1) メタンから遺伝子までの多様性

現在約3000万種の分子が既知であり、しかも設計により無限の種類分子が入手可能である。合目的物質の入手が可能。

##### 2) ある分子はどれも同じという均質性

メタンガスを1リットル採ると、その中のメタン分子はどれも同じ分子である。事象の真実性、デバイスの信頼性、物質として物性のぶれのなさをもたらす。

##### 3) 分子間相互作用の型が豊富で、物性の設計が可能

同一分子間の相互作用（結晶成長、液晶が示す物性）

異分子異物質との相互作用（溶ける溶けない現象の本質や、界面、液晶分子の並び方、創薬、ケミカルバイオロジー、遺伝情報の伝達まで多様な相互作用）

##### 4) 電子的性質・光学的性質を設計可能

分子エレクトロニクス、  
分子ホトニクス、  
分子イメージング

- 5) 単独分子あるいは分子集合体の形状が多彩で物性を設計可能  
ドナー・レセプター型の薬効果から生命現象まで  
膜、ケージ (MOF)、放射型 (デンドリマー)、管 (カーボンナノチューブなど)  
その変化を利用し、記録材料、薬理効果
- 6) 反応により物質そのものが変化できる。必要な物質を創出できる。  
合成分子技術 (触媒、育分子材料、ファインケミカルズ)  
分子の相変化、幾何異性化、多量化 を電子材料に活用
- 7) 分子性の諸原理は広い適用範囲を持つ。  
界面・表面事象の分子レベルでの解析。固体触媒の分子レベルでの理解・設計。

## 2-2 分子技術は学際性を有し、技術の融合を促進する。

- 1) 基盤とする数学、物理学、化学、生物学など多くの分野の発展をうながし、また支えられている。
- 2) 鍵となる技術を形成するとともに、多くの他技術との複合・融合により製品を形づくる。

## 3. 合成分子技術

看過されている点

- 現代の合成分子技術は望む物質のほとんどを合成できるレベルにあるが、一方、「望む物質を1週間以内に1Kg合成」という注文にはほとんど無力である。合成分子技術の飛躍的な高度化研究が不可欠
- 物性研究者と合成研究者の協力は無理が多い。物性研究者と合成研究者の従の協力 (業務命令による) は可能だが、わが国には一部企業を除いてこの体制はない。ウィンウィンの関係をつくるのが肝要。
- 物性研究者は必要な新しい分子構造を着想できない。有機化学の知識の不足による。

## 4. 今後の展望

### 4-1 多方面にわたる課題

いくつかの課題を例示する (時間軸・組織・金額など多様であることを示す)

- 発光照明と光発電を可能にする高分子フィルム
- 1000ドルゲノム時代の個人用製薬を可能にする分子プロセス
- 表面界面の分子レベル解析による材料設計指針
- 非効率な現状合成手法の飛躍的革新
- 金属材料の有機系材料での代替グリーン技術
- 低炭素社会の鍵を提供する分子技術

■ 3次元空間、チューブ、シートなど多様な現状物質の創成

■ 印刷手法で大量生産可能な有機トランジスタ・・・

など、一様ではない課題解決システムが必要。

#### 4-2 前進を

時間軸 (今、明日、いつファンディングが必要か)

組織 学際、融合、システム

国際競争力 リスクを採る課題を

非連続性 ロードマップに合う場合、ロードマップが無力の場合

プレイヤー 産・官・学・人材育成 (大学カリキュラムの革新も)

・・・

・・・

#### 5. おわりに

現時点で「分子技術」というくくりを国力の源泉とする考え方はまだ他国にはない。チャンスである。イニシアティブとして多面的・総がかり的推進が必要。



光との相互作用、光・磁性制御の分子技術

東京大学大学院理学系研究科 大越慎一

1. はじめに

常磁性金属錯体を集積化すると、スピン同士が配位子を通じて相関し、その相互作用が大きい場合には、スピンの方向が整列した強磁性状態に相転移する。このような、強磁性状態の性質を光化学的に変換することをめざした研究は、学術的観点からも、またオプトエレクトロニクス磁性材料などの応用的な観点からも重要な研究課題の一つである。この研究の対象となる物質群としては金属原子間の電子的、磁氣的相互作用が期待できる集積型金属錯体が有力であると考えられる。金属錯体には様々なタイプの遷移による吸収帯が存在するため、可視光領域のエネルギーを持つ光子によりその電子状態やスピン状態を制御できる可能性がある。また、相転移を伴う物質では、双安定状態間に存在するエネルギー障壁により光相転移後に生成した状態を維持するため、持続的な光誘起相の状態を観測することが可能となる。本講演では、電荷移動型相転移物質である RbMnFe ヘキサシアノ錯体、CuMo オクタシアノ錯体、CoW オクタシアノ錯体の可視光で可逆的な光磁性現象について紹介する。

2. 概要

プルシアンブルー類似体の一種である RbMn[Fe(CN)<sub>6</sub>·0.5H<sub>2</sub>O] 錯体は、強磁性を示す電荷移動型の相転移物質である。この物質は、高温相 (Mn<sup>II</sup>-NC-Fe<sup>III</sup>) から低温相 (Mn<sup>III</sup>-NC-Fe<sup>II</sup>)への電荷移動相転移に伴い、Mn<sup>III</sup> のヤーン-テラー歪による立方晶系から正方晶系への構造相転移を示す(図 1a)。照射前の低温相は、キュリー温度 (T<sub>C</sub>) が 12 K のフェロ磁性体である (図 1b)。この低温相に、温度 3 K で 532 nm 光を照射すると磁化は減少し、引き続き、410 nm 光を照射すると、磁化は回復する。このような磁化の光可逆性は 532 nm 光と 410 nm 光を交互に照射することにより繰り返し観測される。

オクタシアノ金属錯体 Cu<sup>II</sup><sub>2</sub>[Mo<sup>IV</sup>(CN)<sub>8</sub>·8H<sub>2</sub>O] は可視部に MM'CT 吸収を示す常磁性体である。この錯体に 3 K で 473 nm 光照射をすると自発磁化が誘起され、T<sub>C</sub>=25 K のフェロ磁性体となる。これは Mo<sup>IV</sup> からの Cu<sup>II</sup> への光誘起電荷移動に起因している。全てのサイトが電荷移動したと仮定したときの組成は Cu<sup>I</sup>Cu<sup>II</sup>[Mo<sup>V</sup>(CN)<sub>8</sub>·8H<sub>2</sub>O] であり、未反応の Cu<sup>II</sup> が存在する。この残留した Cu<sup>II</sup> (S=1/2) と生成した Mo<sup>V</sup> (S=1/2) の間で超交換相互作用が生じ、強磁性が発現したと考えられる。一方、この強磁性状態に 520 nm 以上の光を照射し

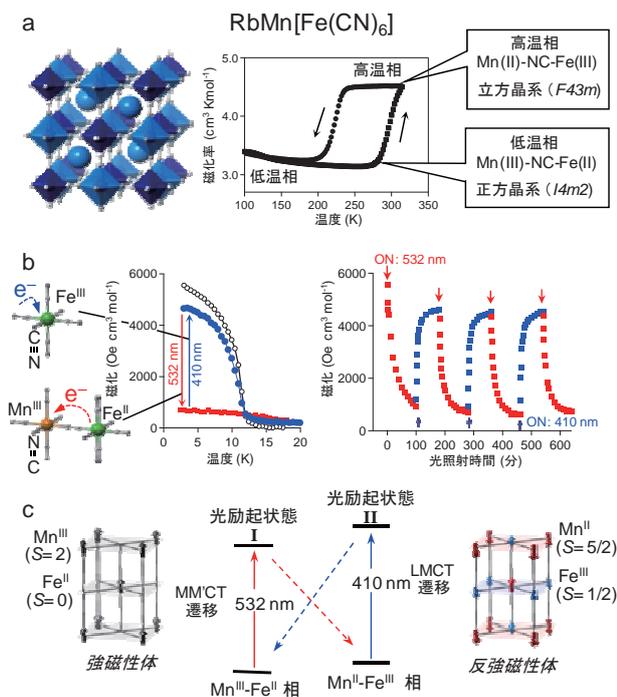


図 1. RbMnFe ヘキサシアノ錯体の可視光可逆光磁性。(a) 結晶構造と磁化率の温度依存性。(b) 光照射前後の磁化曲線と磁化の光照射時間依存性。(c) 反応スキームと磁気秩序。

た場合には、磁化の減少が観測される。この可逆的光磁性を混合原子価錯体のエネルギーダイアグラムに照らして考察すると、金属間電荷移動吸収帯( $E_{hv1}$ )の光照射により原子価異性体が生成し、逆電荷移動吸収帯( $E_{hv2}$ )の光励起により初期状態に復元したと考えられる。

$\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (図 2)

は電荷移動型相転移現象を示す。高温相は  $\text{Co}^{\text{II}}_3(S=3/2)-\text{W}^{\text{V}}_2(S=1/2)$ 、低温相は  $\text{Co}^{\text{III}}_2(S=0)-\text{W}^{\text{IV}}_2(S=0)-\text{Co}^{\text{II}}(S=3/2)$  である。この錯体における高温相→低温相の相転移温度は 208 K、低温相→高温相の相転移温度は 298 K である。高温相および低温相の UV-vis スペクトルより、低温相では 750 nm 付近に強い  $\text{W}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$  の MM'CT 吸収帯が観測される。一方、高温相では 500 nm 付近で強いピークが観測される。常磁性を示す低温相に温度 3 K で光照射 (840 nm) を行ったところ、自発磁化が生じた。この光誘起相は、

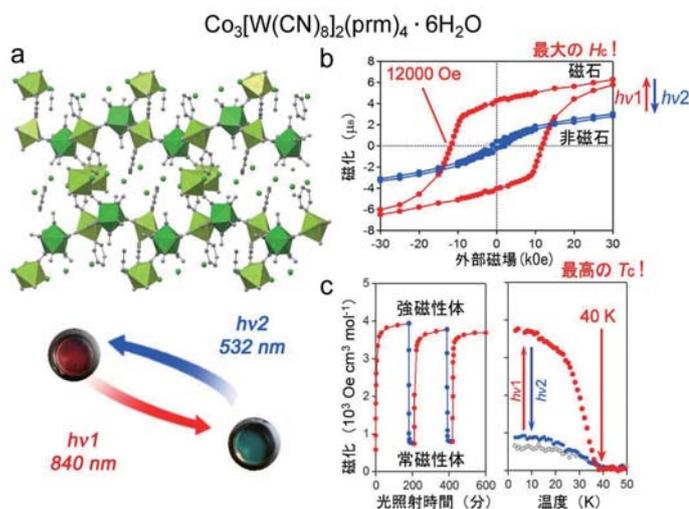


図 2. CoW オクタシアノ錯体の可視光可逆光磁性。(a) 結晶構造および高温相と低温相の写真。(b) 光照射前後の磁気ヒステリシス。(c) 磁化の光照射時間依存性と光照射前後の磁化曲線。

$T_c = 40 \text{ K}$ , 保磁力 ( $H_c$ ) = 12000 Oe を示した (図 2b)。引き続き、532 nm 光を照射したところ、磁化は減少した。840 nm 光と 532 nm 光を交互に照射したところ、磁化の増減は繰り返し観測された (図 2c)。この可視光可逆な光磁性現象は、常磁性体の  $\text{Co}^{\text{III}}_2(S=0)-\text{W}^{\text{IV}}_2(S=0)-\text{Co}^{\text{II}}(S=3/2)$  と強磁性体の  $\text{Co}^{\text{II}}_3(S=3/2)-\text{W}^{\text{V}}_2(S=1/2)$  の間の可逆的な電荷移動型相転移に由来すると考えられる。 $T_c = 40 \text{ K}$ ,  $H_c = 12000 \text{ Oe}$  はいずれも報告されている光磁性体の中で最高、最大の値である。

### 3. 今後の発展と課題

高保磁力を示す光スイッチング磁石は、強い磁気異方性を持つために、磁化方向を揃えるための外部磁場を必要とせず、また、ナノスケールの超微小サイズにおいても磁石としての性質を保つので、錯体ナノ結晶を基板上に並べて光によるスイッチングを行うことにより、外部磁場を必要としない光書き換え型磁気メモリーという概念を提案できると考えている。また、分子技術を駆使することで、光磁性にキラリティーや分子吸着応答性などの化学的性質を組み込むことも可能であると考えている。今後の課題としては、磁気相転移温度の向上が挙げられ、現在、講演者らのグループでは積極的に取り組んでいる。

### 4. 本講演に関する関連論文

- (1) S. Ohkoshi, et.al, *Coord. Chem. Rev.* 2005, 249, 1830. (2) H. Tokoro, et.al, *Phys. Rev. B.* 2006, 73,172415.
- (3) H. Tokoro, et.al., *Chem. Mater.* 2008, 20, 423. (4) S. Ohkoshi, et.al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 3238.
- (5) S. Ohkoshi, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 270. (6) S. Ohkoshi, et.al., *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 5320. (7) S. Ohkoshi, et.al., *Chem. Mater.* 2008, 20, 3048. (8) S. Ohkoshi, et al., *Appl. Phys. Lett.* 1997, 70, 1040.
- (9) S. Ohkoshi, et.al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 10591 (10) S. Ohkoshi, et.al., *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82, 1285. (11) S. Ohkoshi, et.al., *Nature Mater.*, 2004, 3, 857. (12) S. Ohkoshi, et.al., *Nature Chem.*, 2010, 2, 539.

バイオとエレクトロニクスの融合を実現する分子技術

東京大学大学院工学系研究科 田畑 仁

1. はじめに

あらゆる生命体の遺伝情報を担う DNA 分子は、ナノエレクトロニクスの見地からも大変興味深い。DNA 分子は、自身の中に情報がプログラムされており、かつ自己組織化・自己複製する唯一の材料である。また、機能の多様性および巨大物性の観点から、高・強誘電体や磁性体などの機能性酸化物が注目されている。金属イオンを内包するバイオ分子（フェリチンなど）を活用したバイオミネラリゼーションをはじめ、バイオ系分子システムと機能性酸化物（オキサイド）を融合したバイオ・オキサイド：BIOxide Electronics は、新しいエレクトロニクスを創成する技術として期待されている。さらに近年のグリーン IT の見地からも、CO<sub>2</sub> 排出量削減や省エネルギー化の問題を解決するため、環境に配慮した低炭素エレクトロニクスを実現する先端製造技術が期待されている。バイオの機能や原理に倣い、“自己組織化やバイオ鑄型などの分子技術を活用する低環境負荷型 3 次元ナノ構造形成技術” は、革新的な極低エネルギーナノ加工プロセス技術およびプロセスインテグレーション技術の中核として大変興味深い分子技術であるといえる。

2. 概要

シリコン系 MOS トランジスタに代表される今日のエレクトロニクスは、Si/SiO<sub>2</sub> や GaAs 等に代表される半導体の機能を追究し、不純物や欠陥濃度の極限制御と、高集積・3次元化を含む極限微細構造制御（トップダウン加工技術）により支えられている。MOS トランジスタやメモリにおいて迫りくる物理的な限界を越えようと様々な研究開発が進められており、ナノ領域のテクノロジーが鍵となっている。近年～1nm の極めて薄いゲート絶縁層（SiO<sub>2</sub>）により構成された MOS トランジスタや～10nm サイズに微細加工された短チャネルトランジスタの試作等、ナノスケールでのデバイスが相次いで報告され、Si/SiO<sub>2</sub> の界面ナノ構造制御による限界への挑戦が続けられている<sup>1-5)</sup>。

一方、DNA・タンパク質に代表されるバイオ分子は遺伝情報を担う物質として重要であるばかりでなく、その特徴的な構造のため、異方性の大きな低次元電子系として、さらにナノ分子デバイスやナノバイオエレクトロニクス実現のためのビルディングブロックとして、非常に興味深い材料のひとつである。生物では設計図に対応する DNA に基づき（図 1）、個々の要素としてアミノ酸、タンパク質が構築され、これらが組みあがる事により階層を超えて新しい機能を持つ細胞が形成される。これらが統合することにより最終的に自律協調システムとしての個体が形成される。これらは、全てボトムアップの 3 次

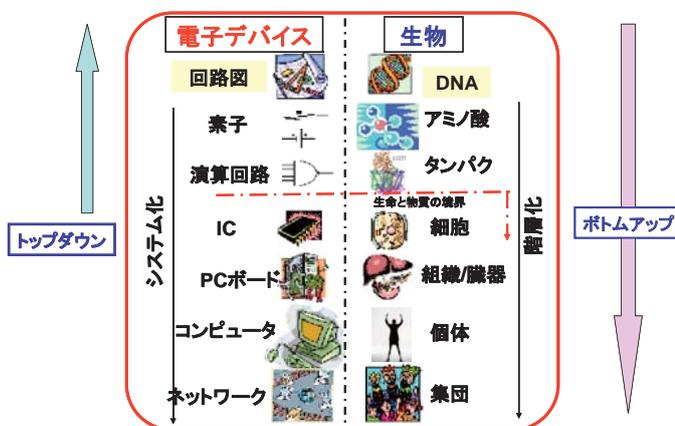


図 1. 電子デバイスと生物との対比 (システム化と階層化)

元構造形成プロセスであり、かつ時間軸（時限発火的な）が組み込まれたプロセスであるといえる。

DNA における塩基の相補性は、自己組織的なナノ構造パターンニングを可能とし、SiO<sub>2</sub>/Si 等の半導体素子上に特徴的な自己組織化ナノ構造を呈する。このようなバイオマテリアルに特徴的なプログラム機能を自ら有する「プログラム自己組織化」は、新しいナノ構造形成技術として、注目されている。このバイオ分子の持つプログラム自己組織化機能を活用したボトムアップ技術（ナノインクジェット技術やインプリンティング技術）は、従来型の技術であるトップダウン微細加工技術（電子ビームリソグラフィや収束イオンビーム技術など）と比較して、簡便な溶液プロセスであるにも関わらず、室温条件で3次元制御ナノパターンニングを可能とし、低エネルギープロセス・環境に優しい半導体プロセスの可能性を拓くものと期待される<sup>6-8)</sup>。

・バイオ分子エレクトロニクス：

DNA 分子の特長として以下を挙げることができる。第1に、自らが情報・アドレスを持つ分子であり、集積密度が 0.34nm 間隔（塩基配列に対応）のアドレスを有する究極の情報材料である。第2に、自己組織化により、広範囲（cm レベル）での構造形成が容易な分子である。第3は、塩基の相補性、自己複製機能を持つ分子で、エラーフリーでかつ大量コピーが可能である。第4は、低次元物性の立場からみて、ユニークな1次元系物質であるといえる。4種類の塩基配列を人為的に制御することで、塩基のスタック方向にバンド構造を制御した1次元超格子が実現でき低次元特有の物性（パイルス転移やフェルバー転移などスピン・軌道整列現象等）も期待される。特に、上述2つの機能を利用することで、“プログラム自己組織化”という、新しい概念に基づく素子設計・構築が期待できる。人間は、たった1つの細胞（受精卵）から出発し、細胞分裂を繰り返して成長していく際に遺伝子にインプットされたプログラミング情報に基づき、目や心臓や手足が作られて、約 60 兆の細胞で構成される高機能かつ精緻な構造体となる。このようなプログラムにもとづく自己組織化現象（物質構築機能）をコンセプトとした、ナノ構造制御による新物質創成、これらに基づいた素子、システム構築が DNA ナノテクノロジーにより期待される<sup>9-14)</sup>。

・アプタマーを用いた3次元ナノ構造性形成：

自己組織化やバイオ鋳型技術を用いることで、従来のようなリソグラフィー工程やエッチング工程を用いずとも、ナノポーラス構造を持つ薄膜の形成や特定の場所のみにナノ構造体を直接的に形成可能である。

元素認識機能を有するアプタマー（ペプチドとよばれるアミノ酸の重合体で、特定の物質に特異的に結合する）を用いた3次元プログラム自己組織化構造制御形成技術で、リソグラフィー、エッチング工程等を要せずに特定の位置にナノ構造を形成。さらに、接合部での量子ドット形成などの新規機能素子の集積化を目指し、立体的に高次構造形成へと発展させた接合として、材料特異的認識ペプチドによる3次元構造を作製し、これを鋳型として無機材料を析出して新しいバイオナノ機能構造の作製。さらにはダイナミックな平衡を利用した修復可能な低エネルギーのナノ構造形成技術が期待される。

・分子修飾による DNA、ナノワイヤーのドーピング技術：

DNA はその長さ太さを正確に設計し、作製することのできるナノワイヤーであり、かつ、イ

インターカレーターと呼ばれる分子による修飾で電氣的な特性を絶縁体、半導体、導電体のいずれにも制御することができる有機電子素子材料でもある。したがって、DNAを素子材料として利用することにより、イオン注入を用いないトランジスターの形成が可能になる。インターカレーターの導入は、単なる溶液プロセスでありエネルギーの消費をほとんど伴わない。さらにドーパント拡散のためのアニール工程を必要としないため、プロセス全体の低消費エネルギー化に大きく寄与する。

・ナノ金属配線：

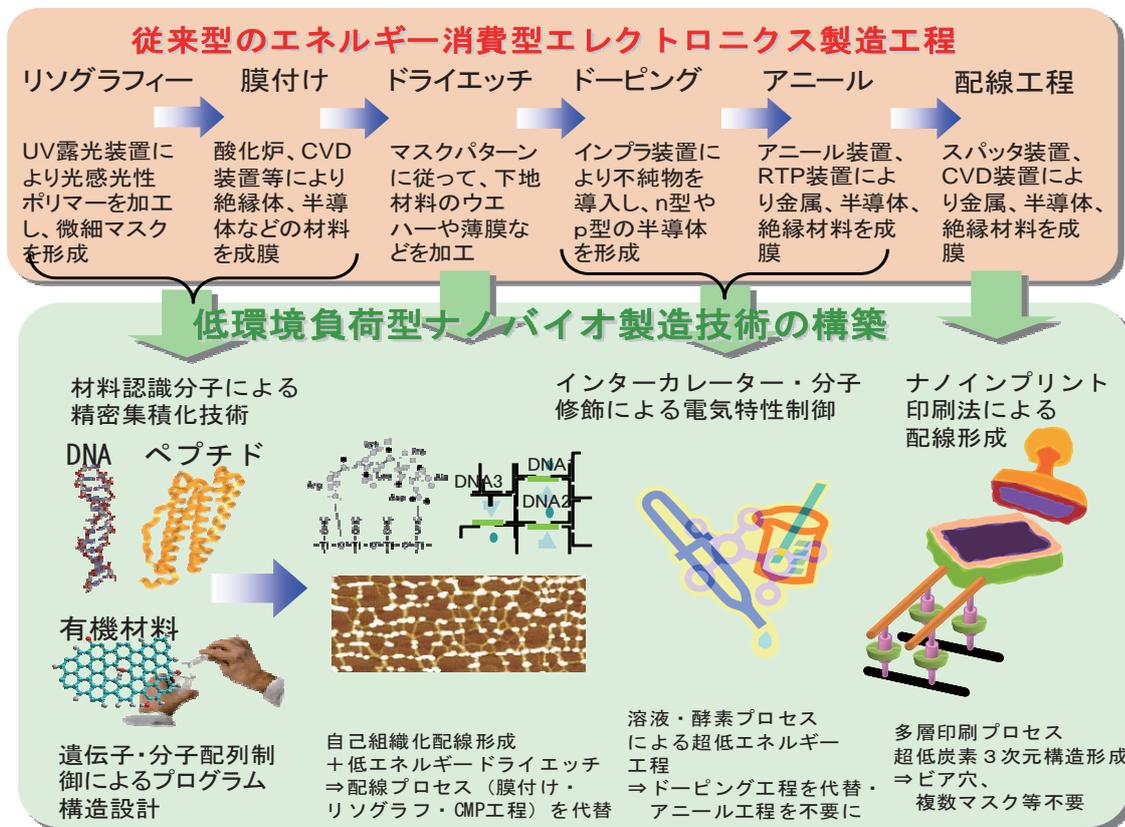
従来技術であるスパッタリングなどの物理的手法や、化学的機械的研磨技術等の化学的手法とは異なる、高分子の自己組織化を利用するナノ金属細線形成技術とバイオミネラリゼーションによるナノ金属細線形成技術。

①自己組織化によりナノ構造を形成したポリマーやバイオ鋳型プロセスにより構造を形成したDNAやペプチドに化学修飾を施し、導電性を付与後、めっきを施すことでナノスケールの配線を形成する技術が期待できる。

②バイオ鋳型技術を展開し、バイオミネラリゼーション（タンパク質が特定の金属イオンをその内部で結晶化させる機能）機能を利用した金属ナノ配線。

③単電子素子あるいは超高密度記憶媒体形成技術

塩基配列制御による相補対形成技術と量子ドット形成技術の組み合わせにより、単電子素子あるいは10TB/inch<sup>2</sup>以上の超高密度記憶媒体を形成する技術。



### 3. 今後の発展と課題

バイオに倣った自己組織化プロセスは、従来シングルナノに迫る微細構造を形成するための最終手段として捉えられていたが、環境配慮の視点で再度見直すと、まさに理想的な低エネルギー・低環境負荷のナノ製造技術として位置づけられる。生体に特徴的な (1) 室温 (kT) 程度のわずかなエネルギー (数十 meV) により自律的に秩序を持った構造を形成する自己組織化と (2) 柔軟さと剛直さを合わせもつ巨大な生体分子構造に由来する特異的分子認識機能を利用して低エネルギー且つ精密にナノ構造形成を制御可能にし、新たな低環境負荷型ナノエレクトロニクス製造の基盤技術が期待される。特に複雑系と呼ばれる非平衡熱力学に支配された自己組織化現象は、他からの制御なしに自分自身で組織や構造をつくり出す性質のことであり、DNA からタンパク質、組織を形成する生体はその典型である。自己組織化現象は、秩序を有するナノ構造の形成を低エネルギーで容易に実現する方法であるといえる。

### 謝辞

本稿を記すにあたり東大院バイオ専攻の一木隆範 (東大)、阪大ゆらぎプロジェクト(2006-2009年)の共同研究者であった神吉輝夫、川合知二、浅川直紀 (群馬大)、堀田育志 (理研)、河原敏男 (中部大) 諸氏とのディスカッションに負うところが大きい。ここに感謝の意を表する。

### References

- [1] D.A.Buchanan: IBM J.Res.Develop. **43** (1999) 245.
- [2] R.L.Opila et al. : Interface Vol.8 No.2 Summer (1999) 19.
- [3] Special issue "Ultimate Integration of Silicon", Solid State Elec. **46** (2002) 313-450.
- [4] 鳥海 明 : 応用物理 **69**, 1049 (2000) .
- [5] 岩井 洋、大見 俊一郎 : 応用物理 **69**, 4 (2000) .
- [6] 田畑 仁、川合知二 : 応用物理 711007(2002)、日経バイオビジネス 6(2003)78、高分子 52(2003)126.
- [7] Y.Maeda, T.Nakamura, K.Uchimura, T.Matsumoto, H.Tabata and T.Kawai. J.Vac.Sci.Technol.B 17 494 (1999).
- [8] Y.Maeda, H.Tabata and T.Kawai: Appl.Phys.Lett. 79 (2001) 1181.  
M. Kobayashi, M. Seki H. Tabata , Y. Watanabe and I. Yamashita
- [9] 田畑 仁、谷口正輝、田中裕行、大塚洋一、田中慎一、川合知二 : 表面科学 24(2003)677.
- [10] T. Ohtake, K. Nakamatsu, S. Matsui, H. Tabata and T. Kawai : J.Nanosci.Nanotechnol., 6 (2006) 2187-2190
- [11] H.Tabata, T.Uno, T.Ohtake and T.kawai : J.Photopolym. Sci. Technol., 18 (2005) 519-522.
- [12] T.Saito, M. Seki, H. Tabata : Anal.& Bioanal. Chem. 391 (2008) 2513-2519
- [13] T. Uno, H. Tabata, T. Kawai : Anal. Chem. 79 (2007) 52-59.
- [14] M. Kobayashi, M. Seki, H. Tabata , Y. Watanabe and I. Yamashita: Nano Lett. 10 , (2010) 773-776

## 印刷法で作製する有機デバイス

一切った貼ったのフォトリソプロセスからオンデマンドプロセスとしての印刷技術—  
産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門 八瀬清志

### 1. はじめに

有機薄膜デバイスとしての薄膜トランジスタ (Thin Film Transistor: TFT)、有機電界発光 (Electroluminescent: EL) および薄膜太陽電池の構造を図1に示す。いずれも、基板上に電極・有機層・上部電極と積層した構造を有するものである。したがって、構造的には、電極と活性層としての有機薄膜をパターンニングし、目的とするデバイス、モジュールあるいはパネル全面にアレイ化する必要がある。この場合、ELディスプレイにおいては、画素(ピクセル)ごとに発光層としての赤緑青(RGB)の色素の塗り分けが必要であり、その制御素子としてのTFTにおいては、画素ごとに配置することが必要となる。現状では、フォトリソグラフィー法を利用した微細パターン作製の行われているが、将来的には、インクジェット法や各種印刷法を用いた大面積かつ高精細なパターンニング技術の開発が要請されている<sup>(1,2)</sup>。

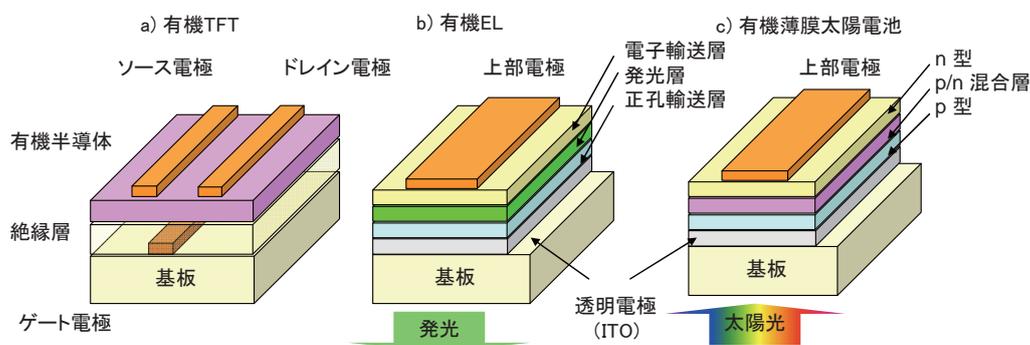


図1. 有機デバイス (TFT (a)、EL (b)、太陽電池 (c)) の構造

LCD、EL、および電子ペーパーなどのディスプレイにおいては、100-300  $\mu\text{m}$  角の画素ごとにスイッチまたは電荷注入用のトランジスタが必要である(図2)。

現在、電極、半導体および絶縁・封止などの電気的性質の異なる部材をインク化することで、プラスチック基板上にパターンを形成する試みが行われており、これにより始めて表示パネルのフレキシブル化が可能となる。

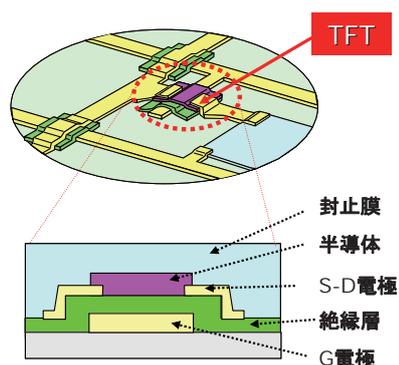


図2. 画素TFTの構造

### 2. 概要

有機デバイスを作製する場合、溶液系からのスピコート法が一般的に用いられている。しかし、パターンニングを行う場合には、以下に示すような各種印刷法がある。

金属板の表面をエッチングで文字や絵をパターンニングした原版をローラに巻きつけたオフセット、凸版、凹版、およびグラビア印刷があり、パターン化したプラスチック・シートのメッシュを用いるスクリーン印刷に加え、版を必要としないインクジェット法がある。一般的には、粘性の高いインクが、一方、インクジェット印刷では低いものが用いられている。これらは、いずれも新聞や書籍などを印刷する際に用いられているものである。精細度やインキとしての顔料溶液の濃度や溶媒によって用いる手法を選択している。

細かなパターンニングを必要としない有機薄膜太陽電池では、n型半導体としてのフラーレン誘導体を分散させたp型の高分子半導体をスクリーン印刷で作製したり、有機ELディスプレイの赤(R)、緑(G)および青(B)の画素の塗り分けをインクジェット法で行ったりしている。

しかし、既存の印刷法においては、版の微細加工を含めて、精細度において  $10\ \mu\text{m}$  以下にすることが難しい。唯一、インクジェット法では数  $\mu\text{m}$  での描画は可能である。しかし、この場合は、被転写基板表面をフォトリソグラフィ法を用いて、噴出インキが他の部分にいかないように、表面処理したバンク(土手)をあらかじめ作製することが必要である。その意味で、工程が多くなるため、タクトタイムが長くなってしまふ。

少なくとも、有機 TFT においては、ソース電極(S)とドレイン電極(D)の間隔(チャンネル長:L)を小さくすることで、素子のスイッチング特性が良くなることは知られており、数  $\mu\text{m}$  でのチャンネル長を確保できれば、ポリチオフェン(Regio-Regular poly-3-hexylthiophene : P3HT)などの通常の導電性高分子においても、 $10^{-3}\text{cm}^2/\text{Vs}$  オーダーの移動度と  $10^5$  の on/off 比を保証できる。その意味で、サブ  $\mu\text{m}$  での描画が可能なマイクロコンタクトプリント( $\mu\text{CP}$ )法が着目されるようになって来た<sup>(3,4)</sup>。

図3にマイクロコンタクトプリント法の手順を示す。まず、表面を電子ビームまたはフォトリソグラフィを用いて微細なパターンを形成したシリコンまたはガラスをマスターとして、ジメチルシロキサン(シリコーンゴム)のモノマーを滴下し、加熱・固化させる。これを版として、表面に、導電性材料(電極、配線)、絶縁材料および半導体材料のインクをPDMS版の表面にコーティングし、所定の被印刷物(プラスチック基板)に転写する。基本的には、凸版印刷と同様な手法であるが、凸版印刷の版胴が金属であるのに対し、このマイクロコンタクトプリント法では、柔軟性に富むシリコーンゴムを用いている。

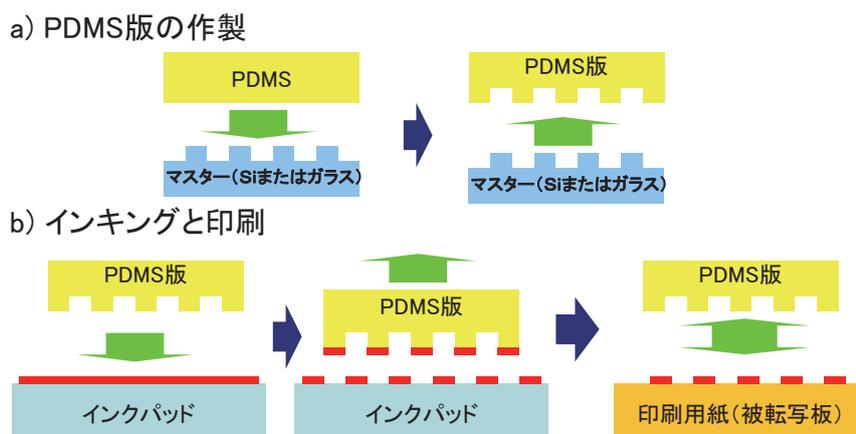


図3. マイクロコンタクトプリント法

既存の印刷法においては、シアン(C)、イエロー(Y)、マゼンタ(M)およびブラック(K)のインキを「塗り分ける」ことで、カラー表示が可能であるが、有機デバイスにおいては、有機半導体、電極、絶縁層などの異なる部材を「塗り重ねる」ことが必要である。そのため、より精度の高い位置合わせに加え、シリコーンゴムのゴム状の弾性(エラストマー性)を利用したコンフォーマル印刷(Comformal Printing)が重要で、数百 nm からサブ  $\mu\text{m}$  の段差を有する、既にパターン印刷した表面、すなわち凹凸表面への印刷技術の開発が必要である。

現在、このマイクロコンタクトプリント法を用いて有機 TFT の印刷が試みており、A4サイズのポリカーボネート・シート上に 200 ppi(画素サイズ:  $127\ \mu\text{m}$ ) の TFT アレイの印刷に成功している(図4)<sup>(5,6,7)</sup>。ここでは、TFT の構成要素としてのゲート、ソース・ドレイン電極および画素電極は銀ナノ粒子のインク、半導体としてのポリチオフェン溶液を  $\mu\text{CP}$  法でパターンニング、積層している。この印刷有機TFT上に、表示パネルとしてポリマーネットワーク型液晶を貼り付けた駆動実証の例を図5に示す。100 ppi および 200 ppi においても、NEDO、AIST および JCII の文字が識別できる。すでに、A4 サイズのプラスチック基板の上に UAGX(1,600x1,200=192 万画素)の 200ppi の印刷有機 TFT アレイの作製にも成功している(図6)。

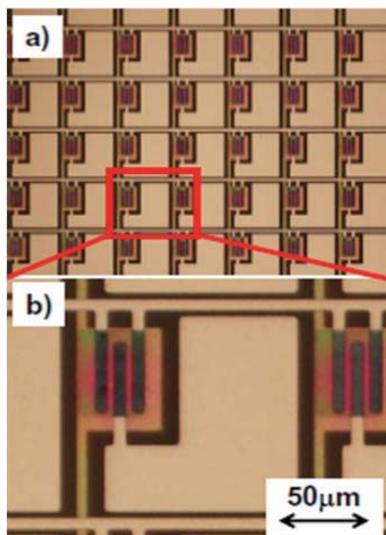


図4. 印刷有機TFTの構造

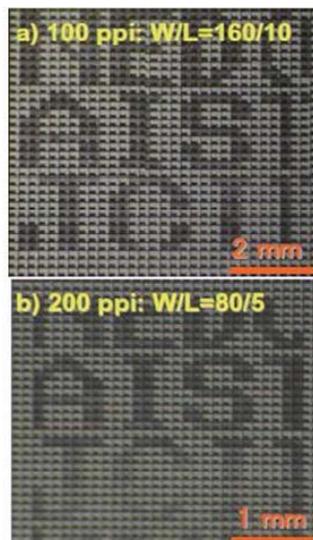


図5. 印刷有機TFTによる液晶パネルの駆動

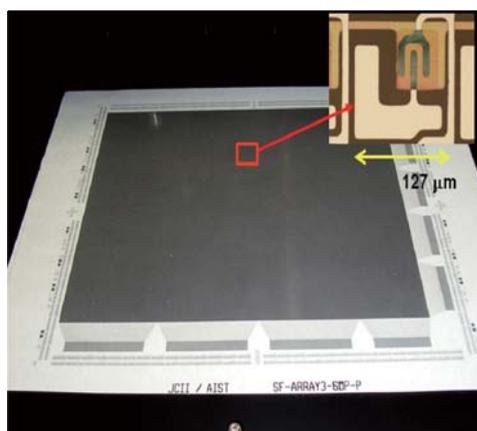


図6. A4サイズのポリカーボネート上に全印刷法により作製された有機TFTアレイ

### 3. 今後の発展と課題

プラスチック基板上の全印刷有機 TFT の作製と、それによるフレキシブルディスプレイは、真空を用いない電子デバイスの製造に大きな一歩を示すとともに、ユビキタス情報化社会の実現に近づいたといえる。以下にフレキシブル・プリンタブル有機エレクトロニクスの展望を、既存のシリコンを用いたエレクトロニクスとの比較を示す。

- ・ 材料:シリコン単結晶を除き製膜材料の 90%は除去 ⇔ 必要な部材を必要なところに(省資源プロセス)
- ・ プロセス:フォトリソグラフィー(多段工程)、真空・高温 ⇔ 印刷(高速化も可能)、大気中・室温(省エネ・短時間プロセス)
- ・ 製品:剛直、落とすと壊れる ⇔ ソフト、軽い、曲げることができる、落としても壊れない
- ・ 初期投入資本:フォトリソグラフィー・真空ラインおよび高品質クリーンルームは高額 ⇔ 印刷装置は電子線描画装置などに比べて安く、装置内のみのクリーン化で十分

### 文 献

- 1) 八瀬清志、「有機分子デバイスの製造技術 I 真空蒸着法」、応用物理, **77**(1) (2008) 56-60
- 2) 八瀬清志、「有機分子デバイスの製造技術 II 印刷法」、応用物理, **77**(2) (2008) 173-177.
- 3) Tien, J.; Xia, Y.; Whitesides, G. M. In *Microcontact Printing of SAMs*; Ulman, A., Ed.; Academic Press: London, U.K., 1998; Vol. 24.
- 4) 藤平正道、「マイクロコンタクトプリンティング」、日本印刷学会誌, **41**(5) (2004) 261-278.
- 5) K.Matsuoka, O.Kina, M.Koutake, K.Noda, H.Yonehara and K.Yase, “Polymer Network LCD Driven by Printed OTFTs on Plastic Substrate: Printed Electronics Toward the Realization of Flexible Display”, *15<sup>th</sup> International Display Workshop (IDW08)*, **AMD1-4L**, Dec. 2008 (Niigata).
- 6) K.Matsuoka, O.Kina, M.Koutake, K.Noda, H.Yonehara and K.Yase, “Polymer Network LCD Driven by Printed OTFTs on a Plastic Substrate”, *SID2009*, **16.3**, Jun. 2009 (San Antonio)
- 7) K.Matsuoka, O.Kina, M.Koutake, K.Noda, H.Yonehara, K.Nakanishi and K.Yase, “High Resolution, 200 ppi LCD Driven by Entirely Printed Organic TFT”, *IDW2009*, **AMD6-2**, Dec.2009 (Miyazaki)

分子技術に基づくエネルギーデバイス応用  
九州工業大学大学院生命体工学研究科 早瀬修二

1. はじめに

太陽電池発電は 21 世紀が直面する環境、エネルギー問題を解決する一つの方法と考えられ、その研究開発には大きな期待が寄せられている。次世代太陽電池には高効率、低コスト化、高耐久性、短期間のエネルギーペイバックタイムなどが求められると同時に、光エネルギー利用の多様化に対応するため人間調和性に優れた太陽電池に関心がもたれている。シリコン系、化合物系、薄膜系、量子効果を利用した太陽電池、有機系太陽電池などの分類があり、それぞれの分野、また融合分野で性能向上のための研究開発が進行している。有機分子は分子技術を駆使して光吸収帯、HOMO-LUMO 準位をコントロールすることが可能であり、有機系太陽電池は無限の可能性を秘めている。本講演では、各材料の機能分担がはっきりしており、各材料に明確な目標が設定されている色素増感太陽電池を一つの例に挙げて太陽電池の現状と問題点を議論する。ロール・ツー・ロール・プロセス(R2R)で作製できると期待されているバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池の現状、問題点を含めて有機系太陽電池の現状と将来を展望したい。これらの例題を、分子技術を駆使した新太陽電池提案のための一助としていただければ幸いである。

2. 概要

太陽電池の発電プロセスは①光吸収、②電荷分離、③電荷収集に分けられる。規格化された太陽光スペクトルの高効率な光電変換を目指すものであり目標は明確に設定できる。

1cm<sup>2</sup> 以上のセルサイズで認定機関が測定した信頼性のある効率として一般に認められている色素増感太陽電池の効率は 10.4%であり、アモルファスシリコン単セルの効率 9.4%とほぼ同等の水準に達している。他のシリコン系、化合物系太陽電池レベルの効率、15%を目指した研究がなされている。実用化を目指した研究も着実に進行しており、小型セルでの効率を低下させずに大面積モジュール化する技術、耐久性を向上するために封止技術や耐久性を低下させる因子の基礎的解明とその解決のための技術の提案、スループット良く短時間で作製するためのプロセス技術等が企業で検討されている。

色素増感太陽電池はナノポーラスチタニア層/色素単分子層/電荷輸送層(液体、または固体)からなっており、①光吸収は色素単分子層、②の電荷分離は色素とチタニア界面、③の電荷収集はチタニア、および電荷輸送層が担う。効率向上のためには、①については近赤外、赤外領域を有効に光電変換できる色素の開発、および色素と組み合わせる酸化物半導体の開発、②については電荷注入のためのエネルギー障壁を小さくし、かつ電荷再結合を抑制できる電荷分離界面の構築、③については高効率を維持できる不揮発性電解液、または固体電荷輸送層の開発が重要である。チタニアとヨウ素レドックスを用いる単セル色素増感太陽電池では、現在直面している最も大きな研究課題は①、②の赤外、近赤外領域で高効率に光電変換できる仕組みを構築することである。色素からチタニア、ヨウ素レドックスから色素へ電荷注入する際にエネルギー障壁が存在し、このエネルギー障壁を小さくするとともに、色素の HOMO-LUMO 準位をコントロールする分子技

術が必須である。現状のルテニウム錯体がカバーする可視光だけを使って効率を上げるには、酸化半導体の導電帯準位を上げる工夫が必要であり、新しい酸化半導体の出現が待たれる。可視域から赤外域をカバーする広帯域を光電変換するためには、タンデム構造が有望である。一つのセル内に二つの電極を設置し、可視光（トップ電極）と近赤外、赤外光（ボトム電極）を分けて光電変換する。ボトム電極用に伝導帯準位の低い酸化半導体が必須である。②に関しては、色素によるナノチタニア界面のパッシベーションが有効であり、色素分子構造と大きく関係している。③は、セルの耐久性、高効率化の両方に関係する。液体電解液の不揮発化により封止が容易になるため、電解液粘度が上昇してもまたそれを固体化してもイオン拡散定数が低下しない分子技術が必要である。一方、ヨウ素よりも低い酸化還元電位を有するレドックス種、P型有機半導体を用いると開放電圧(Voc)が大きくなり効率が向上する。P型半導体の HOMO 準位を分子技術でコントロールできると、太陽電池のスペクトルに合わせた光電変換が可能となり高効率有機太陽電池が実現できると期待される。

色素増感太陽電池の電子移動は、チタニアナノ粒子の連続結合体と電解液の組み合わせが織りなす絶妙なアンバイポーラー拡散により説明されており、電子の拡散長は 50-100 ミクロンに及ぶ。この電子のパスを有機物のフラーレン誘導体で置き換えた構造がバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池である。バルクヘテロ型有機薄膜太陽電池は塗布/熱処理を含めた R2R プロセスで作製できる太陽電池であり、低コスト化できる太陽電池として大きな注目を集めている。バルクヘテロ型有機薄膜太陽電池は光吸収/エキシトン拡散/電荷分離/電荷収集の過程からなり、エキシトンの拡散に関する材料設計が必要である。HOMO-LUMO 準位をコントロールできる分子技術を構築することにより、色素増感太陽電池と同様な考え方で高効率化が可能である。一つの分子が光吸収、エキシトン拡散、電荷移動パスの構築にかかわっており、これらの機能の優等生となる分子が必要である。二成分が層分離して相互侵入型の相分離構造を構築できる組み合わせの選択が必須である。これらの構造が分子技術でコントロールできるようになれば、素晴らしい太陽電池が出現する。

### 3. 今後の発展と課題

有機系太陽電池は低コストが特徴の太陽電池として受け取られがちであるが、分子技術を駆使すれば太陽光スペクトルを幅広く吸収して光電変換できる高効率太陽電池が期待できる。また、これらに表面プラズモンやマルチエキシトン生成が関与するナノ技術を組み合わせることにより、さらに発展性のある展開が期待できる。インパクトがある有機系太陽電池を完成するためには、太陽電池のどこに大きなインパクトを与える研究なのかということを考えながら目標を設定する目的基礎研究が必要である。要素研究は応用、基礎を含めた広い分野にわたっており、多くの分野の研究者が密接に情報交換しながら、太陽電池に向かってベクトルを合わせて協力して研究を進める必要がある。もちろんその中で分子技術は大きな力を発揮すると期待できる。現在 JST・さきがけ事業で次世代太陽電池につながる“太陽光と光電変換機能”と題した研究領域を設定し活動しているので参考にしていただければ幸いである。

<http://www.jst.go.jp/kisoken/presto/ja/kenkyu/39photoelec.html>

分子技術に基づく新機能デバイス創成  
 大阪大学大学院基礎工学研究科 多田博一

1. はじめに

20世紀後半から現在に至るまで、非晶質・多結晶・単結晶薄膜を用いた有機エレクトロニクスは大きな進展をとげてきた。有機エレクトロニクス (molecular-based electronics) では、分子集合体のキャリアの動きを利用するが、その先には2つの挑戦的な課題が存在する。ひとつは、集合体ではなく単一の分子におけるキャリア制御による「単一分子エレクトロニクス (molecular-scale electronics)」であり、もうひとつは、電子・正孔のスピン自由度を利用する「有機スピントロニクス (molecular-based spintronics)」である。さらには、単一分子におけるスピンの振る舞いを制御し、単一分子スピントロニクス (molecular-scale spintronics) その創成につながると期待される。本発表では、これらの萌芽的課題の状況と問題点について紹介する。

2. 単一分子エレクトロニクスの概要

化学者の手によって、長さ 30 nm にもおよぶ分子ワイヤーが設計・合成され、計測グループも、ブレークジャンクション (BJ) 法による可動電極を用いた方法を駆使することにより、電気伝導の定量的な議論が可能となってきた。

これまでの研究において、電極/単分子/電極 (MMM) 接合の電気伝導特性の研究では、電気抵抗  $R$  は分子長  $L$  に対して指数関数的 ( $R = R_0 \exp(bL)$ ) に変化し、分子はトンネル障壁として機能していることが報告されている。分子を介した場合の  $b$  の値は、飽和アルキル鎖の場合で  $1 \text{ \AA}^{-1}$  程度、 $\pi$  電子系を持つ分子では  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$  程度と見積もられており、真空ギャップでの値 ( $b = 2 \text{ \AA}^{-1}$ ) に比べると、より遠くまで電流を流すことができるため、分子はトンネル伝導に対する一種の導線としての機能を果たしているといえる。

一方、単一分子内の電荷輸送では、トンネルとは別の機構が混在し、より長距離の電荷輸送を実現できる可能性が指摘されており [1]、その実験的検証が期待される。我々のグループでは、精密な分子設計により長さの異なる分子ワイヤーを対象とし、走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いた BJ 法によって電気伝導度を系統的に計測した [2, 3]。

図1に使用したオリゴチオフェン分子の構造を示す。両末端の SCN 基が金電極と結合する。伝導を担うチオフェン骨格には絶縁性の被覆で保護されるように設計されている。STM-BJ 計測は、1 mM の分子を含むトルエンあるいはヘキサデカン溶液中で、金

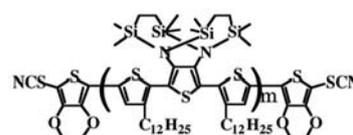


図1. オリゴチオフェン分子の構造 ( $m = 1 \sim 7$ ).

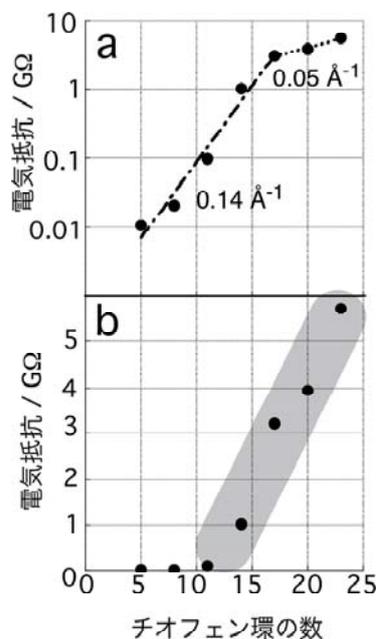


図2. 抵抗の分子長依存性。図中数値は  $b$  の値。

単結晶基板と金探針を用い、室温、窒素雰囲気下で行い、MMM 接合の電気抵抗の値は、ヒストグラムに現れたピークにより決定した。図 2 に分子長を 2 nm～9 nm (チオフェン環数 5～23) まで変化させた際に観測された電気抵抗値を示す。分子長が 5 nm(チオフェン環数 11～14)までは、電気抵抗値が分子長に対して指数的に変化する典型的なトンネル伝導型の挙動が見られた (図 2 a)。分子長が 5 nm 以上になると、分子長に対する抵抗の変化率がより小さくなり、距離に対して直線的に変化している (図 2 b)。分子長に対する直線的な抵抗の変化は、ホッピング機構による電荷の輸送を示唆しており。伝導度の温度依存性より、活性化障壁は約 300 meV と見積もられた。

### 3. 有機スピントロニクスの概要

現在のコンピューターは、電源を切るとそれまでの「記憶」が失われる。そのため、情報を磁気記録メモリー (ハードディスク) に記録し、電源を入れた際に、その情報を読み込むことが必要となり、起動に時間を要する。この問題を回避するため。不揮発性のメモリーや演算素子の開発が急務となっており、スピントロニクスおよびその関連分野の研究に大きな関心と期待が寄せられている。材料面では、磁性金属に加え、強磁性を示す酸化物や半導体が設計・開発され、演算素子への展開が期待されている。一方、有機材料のスピントロニクスへの応用も注目を集めている。長距離のスピン輸送能が期待されることに加え、簡便な方法で、回路の描画ができることも魅力のひとつである。

有機材料および炭素系材料の磁気抵抗の計測には、図 3 に示す 2 種類のサンドイッチ構造が用いられている。ひとつは、非磁性絶縁体基板上に、強磁性電極と有機材料を積層したもので、積層型と呼ぶ。ユタ大学のグループが、

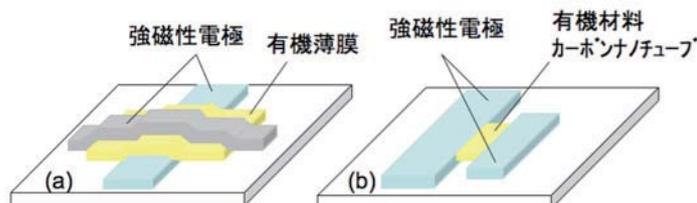


図 3. (a) 積層型および (b) 横型のサンドイッチ構造。サンドイッチ構造。

$\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  (LSMO) と Co を電極として、アルミニウムキノリン錯体 ( $\text{Alq}_3$ ) 薄膜を中間層に用い、11K で 40% の磁気抵抗比を観察したのをきっかけに [4]、さまざまな有機材料用いた素子が報告されている [5]。

一般的に有機材料の上部から金属を蒸着すると金属が有機薄膜内に潜り込み、界面構造が乱れる。また、潜り込んだ金属により上部電極と下部電極が短絡することも多い。そのため、電極間のスピン輸送に関し、有機層は単なる絶縁スペーサーとしての役割を持つのか、半導体としての特性を発現しうることの解決が重要な課題である。

もうひとつの構造は、数百 nm から数  $\mu\text{m}$  のギャップを有する強磁性電極を作製し、材料を架橋する方法で、横型と呼ぶ。カーボンナノチューブ (CNT) を 250nm のギャップを有するコバルト電極に架橋して電気伝導度の磁場依存性を調べた研究 [6] 以降、CNT やグラフェンシートなど炭素系材料を用いた研究が報告されている。この方法では、電極の短絡といった問題は回避され、電極間隔を系統的に変化させてスピン依存伝導度特性を調べることにより、スピンの拡散距離などの定量的な議論が可能となる。

我々のグループでは、積層型および横型のサンドイッチ構造において、さまざまな有機材料 (p 型, n 型) を使い、電極構造や膜厚を変化させて、磁気抵抗に対する影響を検討している。

図 4 に横型素子の構造を示す。電極としては、LSMO 薄膜 (膜厚は約 100 nm) を用いた。SrTiO<sub>3</sub>(100) 単結晶を基板とし、パルスレーザー堆積法を用いて作製し、X 線回折により構造を確認した。膜厚は約 100 nm とした。

LSMO 薄膜は、電子ビーム露光とアルゴンイオンエッチングにより、1 mm × 0.5 mm の矩形の電極対に加工した。電極の間隔は、約 200 nm である。有機材料としてはペンタセンや bis(1,2,5-thiadiazolo)-p-quinobis (1,3-dithiol) (BTQBT) を使い、真空中 (10<sup>-6</sup> Pa) で電極上に蒸着した。測定は、極低温プローバーを用い、室温〜5K の温度範囲で、±2 kOe の磁場を印加して行った。

図 5 に、ペンタセン薄膜を用いた横型素子の磁気抵抗特性を示す。測定温度は 5.3 K で、バイアス電圧は 0.1V である。磁場の大きく、電極の磁化方向が揃っている場合には抵抗値 (R<sub>P</sub>) が小さく、磁場を小さくして電極の磁化が逆向きの場合には抵抗値 (R<sub>AP</sub>) が大きくなる明瞭なスピバルブ特性が確認される。下記の式で与える

磁気抵抗比は、約 6% であり、温度上昇およびバイアス電圧増加とともに、その値は減少した[7]。

$$\text{磁気抵抗比(\%)} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \times 100$$

一方、積層型構造では、LSMO の矩形構造を下地電極として、有機材料、Co 上部電極、アルミニウムの順で作製した。磁気抵抗の符号が有機分子の種類と膜厚によって変化することを見出

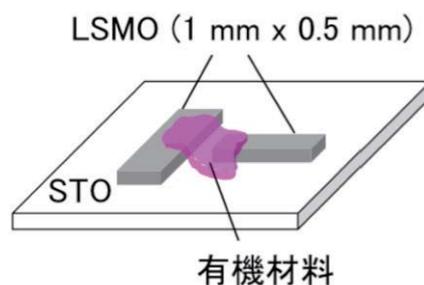


図 4. 横型素子の構造.

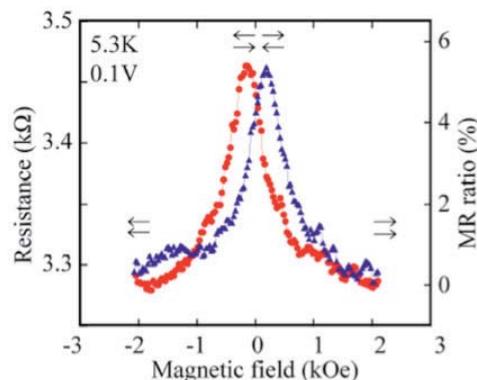


図 5. ペンタセンを用いた横型サンドイッチ構造のスピバルブ特性 (5.3 K, 0.1V).

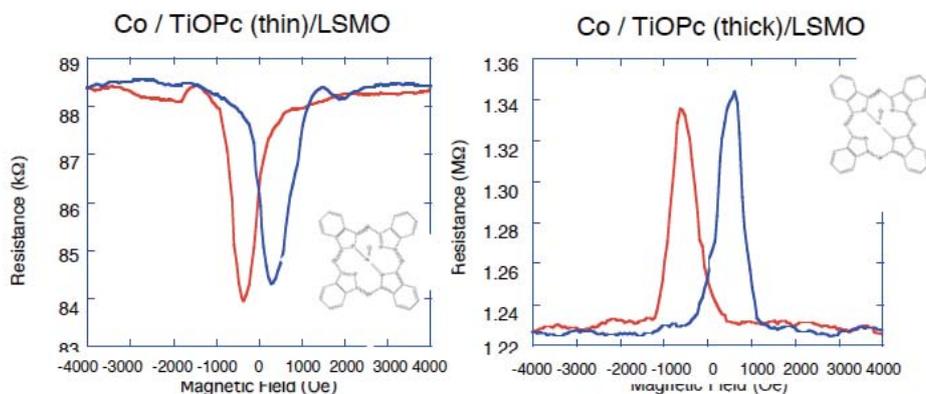


図 6. LSMO/TiOPc/Co/Al 構造における磁気抵抗特性.

した。膜厚が薄い場合は、いずれの薄膜も負の磁気抵抗を示すのに対し、膜厚が厚い場合は、n型材料は負の磁気抵抗を示し、p型材料の場合は、正の磁気抵抗を示した。図6は、p型材料のひとつであるチタニルフタロシアニン (TiOPc) を挿入した素子での磁気抵抗特性である。膜厚が薄い場合は負の磁気抵抗を示すのに対し、膜厚が厚い場合は正の磁気抵抗を示している。このことは、厚い膜では、HOMO および LUMO が、スピンの輸送に重要な役割を担っていることを示唆している。

#### 4. 今後の発展と課題

有機 FET や 有機 EL をはじめとする有機エレクトロニクス素子において、電極と有機材料の界面がその特性を決めているのと同様、単一分子素子および有機スピントロニクス素子においても電極と有機材料の接続界面の制御が重要である。単一分子素子においては、接続様式によっては伝導度が1桁以上変化することが見出されており、適切なアンカーポイントの分子設計が重要となる。有機スピントロニクスにおいては、電極と有機材料の間に薄い絶縁層を挿入する方が、特性があがることが指摘されており、有機エレクトロニクスとスピントロニクスにおける界面エンジニアリングの相違点を検討することは興味深い。

#### 文献

- [1] C. Joachim and M.A. Ratner, PNAS, **102**, 8801 (2005).
- [2] R. Yamada et al., Nano Lett., **8**,1237 (2008).
- [3] R. Yamada et al., Appl. Phys. Express, **2**, 025002 (2009).
- [4] H. Xiong et al., Nature **427**, 821 (2004).
- [5] V. Dediu et al., Nature Materials **8**, 850 (2009), and references therein.
- [6] K. Tsukagoshi et al., Nature **401**, 572 (1999).
- [7] T. Ikegami et al., Appl. Phys. Lett. **92**, 153304 (2008).

#### 謝辞

本研究は、田中彰治 (分子科学研究所)、斗内政吉 (阪大レーザーエネルギー学研究センター)、川山巖 (同)、山田亮 (阪大基礎工) および Lee See Kei、佐々木亮太、竹田洋輔、野口元輝、永野朋広、能年智治、柿田元康、幡中なつむ、熊澤宏晃、渡邊大智の学生諸氏の協力による。

分子技術に基づく有機トランジスタ  
千葉大学大学院工学研究科 工藤一浩

## 1. はじめに

無機半導体デバイスの主たる作製プロセスは高品質な単結晶からリソグラフィ技術による微細化・集積化技術であった。無機材料に無い有機材料の特徴としては、軽量、柔軟性に加えて、大面積化しやすい作製プロセスにある。有機材料のもう一つの特徴は化学合成をスタートとするボトムアッププロセスにある。有機分子は人工的に合成して新しい機能物質を作ることができる。この操作は、無機物質における新しい原子を作ることに対応し、「分子設計とその集合体に新機能を持たせる」という操作性は、有機物質の大きな利点である。有機半導体材料は炭素骨格を基本として作り上げられているが、ヘテロ元素の効果的な導入といった分子設計と多様な材料とのハイブリッド化技術などによって、大きなブレークスルーをもたらす可能性がある。しかし、有機半導体薄膜を実用的電子デバイスに応用するためには、有機物質のもつ機能性を活かし、目的とするデバイスに合致したプロセス技術と素子構造設計が必要である。また、結晶性材料において多様な電子機能が報告されているが、デバイス応用にはエピタキシャル成長による良質な結晶膜形成技術の確立が重要である。また、機能性分子の電子機能を引き出すためには、表面・界面でのエネルギー準位制御が重要であり、分子配向制御技術の確立が必要となる。このように有機デバイスの開発には分子機能設計のみならず表面・界面における分子オーダでのマイクロ制御と薄膜表面を有効利用する面マクロデザインとの融合が重要となり、これからの分子技術におけるキーポイントとなる。

有機半導体材料は無機半導体に比べて導電率、キャリア移動度が低い物がほとんどであり、有機薄膜トランジスタを実用化するためにはその動作性能の向上が課題となっている。すなわち、これまで知られている有機半導体を単純に無機系の電界効果トランジスタ(FET:Field Effect Transistor)構造に導入したのでは動作速度、電力面で十分な特性を得ることは難しい。この課題を解決するためには、(1)新材料の探索、(2)配列制御技術と物性評価技術、(3)新しい高機能素子開発が必要である。以上のような背景のもとに、有機材料の高純度化と結晶化、縦型 FET、相転移型 FET といった研究開発が精力的に進められている。ここでは、筆者ら進めている電荷移動錯体(モット絶縁体)を用いた相転移型 FET の研究例を中心に新機能有機トランジスタについて述べる。

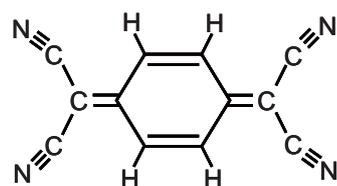
## 2. 電荷移動錯体と相転移トランジスタ

電荷移動錯体は、ドナー性分子からアクセプタ性分子に電荷の移動が起こり、その電荷移動力により形成されるものである。無機材料系では化合物半導体系にみられるように、その構成元素の組み合わせにより多様な物性を示す材料系となる。前述のように、有機物の基本単位は何百万種類の分子があり、それらを選定し組み合わせた有機錯体材料は、無限の可能性を秘めていると言える。この電荷移動錯体では個々の分子にはなかった電気的特性を示す材料があり、有機分子の持つ異方性と合わせて、非常に興味深い材料系である。導電性を決定するのはドナー性分子と

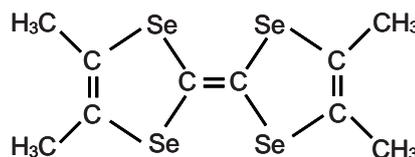
アクセプタ性分子の間の電荷の移動量と結晶構造であり、通常は材料によって固有の値や構造を持っている。このような電荷移動錯体は電子相互作用、電子格子相互作用、磁氣的ゆらぎなどが大きく、外場を変化させると、それらに由来する相転移やクロスオーバーを起こして大きな物性変化が見られる場合が多い。このような材料薄膜を作製し、電荷の移動量を外場（外部電界等）により変化させることができれば、従来のトランジスタとは異なる新型デバイスを創成できる可能性がある。

図1に今回使用した材料の化学構造図を示す。アクセプタ性分子として TCNQ（7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane）、ドナー性分子として TMTSF（tetramethyltetra-selenafulvalene）、BEDT-TTF（bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene）を用いた。これらはそれぞれ電荷移動錯体である TMTSF-TCNQ、(BEDT-TTF)(TCNQ)を形成する。TMTSF-TCNQ 錯体には2種類の結晶系が存在し、電荷移動量が 0.21 で絶縁性を示す結晶系と、電荷移動量が 0.57 で導電性を示す結晶系が存在する[1,2]。これらはそれぞれ赤色結晶と黒色結晶と呼ばれている。(BEDT-TTF)(TCNQ)は、三斜晶結晶(分離積層)と単斜晶結晶(交互積層)が存在し、そのうち三斜晶結晶[3]は電子間クーロン反発エネルギー  $U$  がバンド幅  $W$  よりも大きいためモットギャップを生じ、電子が隣接サイトに移動できず局在化してモット絶縁体となる。また、室温付近の 330 K で金属-絶縁体転移を起こすことが知られている[3]。

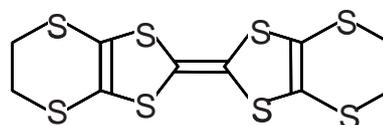
ドナー・アクセプタ分子による電荷移動錯体を活性層に用いた相転移型トランジスタ[4]は無機材料にない特異な分子系電子機能を利用した新型トランジスタとして期待される。図2に相転移型トランジスタの基本構造と動作概念図を示す。この素子はドナー分子層とアクセプタ分子層間に電荷移動錯体超薄膜層が形成された積層構造 FET となっており、ドナー・アクセプタ分子間の電荷移動量をゲート電界により制御する。いくつかの電荷移動錯体では電子系と格子系のエネルギーバランスにより、金属-絶縁体転移等の物性が大きく変化する。この金属-絶縁体転移は近接するドナー・アクセプタ分子間の電荷移動に起因しているため、従来の有機トランジスタで問題となっていた低電流、低動作速度が改善でき、特にオン・オフ比が大きい高速スイッチング素子として期待できる。



TCNQ (Acceptor)



TMTSF (donor)



BEDT-TTF (donor)

図1 錯体材料の化学構造図

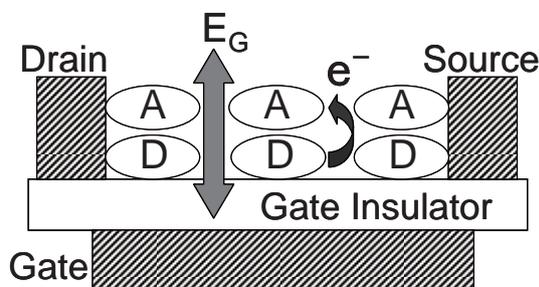
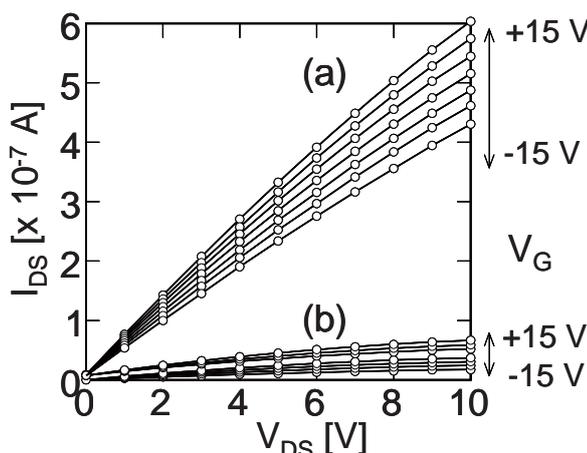


図2 相転移型トランジスタの基本構造

### 3. 積層型電荷移動錯体トランジスタ[4]

図3にTCNQ単層とTMTSF/TCNQ積層型FET素子の電界効果特性を比較した結果を示す。図3(a)がTCNQ蒸着直膜の $I_{DS}-V_{DS}$ 特性、図3(b)がその上にTMTSFを蒸着したTMTSF/TCNQ積層膜における $I_{DS}-V_{DS}$ 特性である。TTF/TCNQ積層膜の場合とは異なり、TMTSF/TCNQ積層膜の場合、ソース・ドレイン間電流がゲート電圧に依存して明らかに変化している。各FET素子の相互コンダクタンス $g_m$ を算出すると、TCNQ単層膜では $g_m=2.2 \times 10^{-10}$  [S]であるのに対して、TMTSF/TCNQ積層膜では $g_m=7.0 \times 10^{-10}$  [S]と大きくなっている。以上の結果は、積層界面における錯体層の電荷分布が $V_G$ によって変調されていることを示唆している。その他の電荷移動錯体系材料や積層構造、基板温度等をかえることでより大きな $g_m$ をもつ素子を作製できると考えている。



(a) TMTSF/TCNQ Layered FET  
(b) TCNQ Single-layer FET

図3 単層、積層型FETの特性比較

### 4. 金属-絶縁体(モット)転移トランジスタ

電荷移動錯体の中でも強電子相関系に属する物質については電気伝導機構が複雑で未知の部分も多いが、超伝導相、電荷整列相、モット絶縁相などの特異な物性を発現することが知られており、温度、圧力、磁場などの外場を変化させるとこれらの相が別の相へと相転移する。これらの特異な物性は、電荷移動錯体のもつ低次元電子系が電子-電子相互作用、電子-格子相互作用によって多種多様な電子状態をとり、新しい機構により動作するデバイスの作製に期待がもたれている。分離積層構造を有する(BEDT-TTF)(TCNQ)結晶は前述のようにモット絶縁体(図4(b))となり、この結晶を活性層とした図4(a)に示す電界効果トランジスタを作製した。このFETは両極性電界効果トランジスタの伝導特性を示すとともに、図5で示すような285 Kでの電界効果移動度、電流の急激な変化と、285 K以下の温度領域において強誘電体的な分極が発現することを

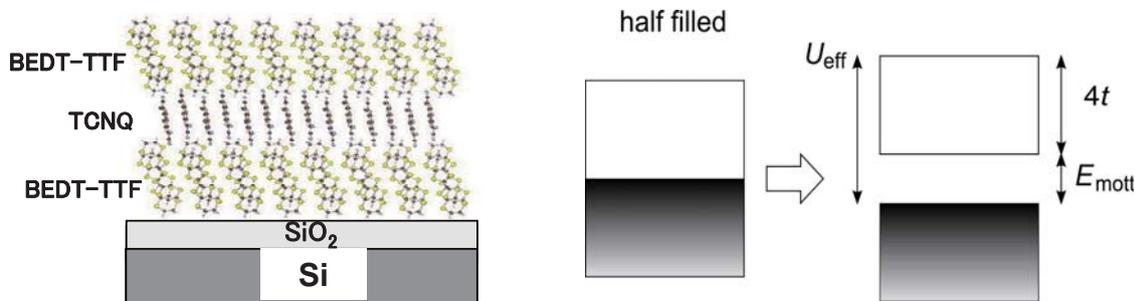


図4 (a) (BEDT-TTF)(TCNQ)FET

(b) モット絶縁体とモットギャップ

見出した[5]。また、BEDT-TTF 系錯体結晶において、相転移に伴う電界効果移動度の増大や電荷整列相での強誘電性が報告されている[6,7]。

### 5. 今後の発展と課題

今回述べた相転移トランジスタが将来実用的デバイスとして応用できるかどうかについてはまだ不明であるが、その相転移に伴う超伝導から絶縁体物性、スピントロニクスを含めた新しい概念の電子デバイスとして興味深い。今後、有機半導体薄膜を実用的なデバイスに応用する上では、分子技術に基づく機能性分子設計、分子配列プロセス、さらには物性評価技術の進展により、有機半導体デバイス分野の新しい展開が期待できる。

一方、生体を司るバイオシステムを模倣するバイオミメティックデバイスや医療・臨床に関連するバイオセンサ分野、さらには遺伝子解析の分野で DNA を用いた分析・解析システムが注目されており、生体と感応膜とのマッチングが良く低価格化が望める有機トランジスタとの組み合わせたセンサシステムが期待される。

[謝辞] 本研究に協力頂いた酒井正俊助教、中村雅一准教授に感謝いたします。

### [参考文献]

- [1] J. G. Robles-Martinez, A. Salmeron-Valverde, C. Soriano, E. Alonso and A. Zehe: Cryst. Res. Technol., 25, 1335 (1990).
- [2] K. Bechgaard, T.J. Kistenmacher, A.N. Bloch and D.O. Cowan: Acta Cryst., B33, 417 (1977).
- [3] T. Mori and H. Inokuchi: Solid. Stat. Commun. 59, 355 (1986).
- [4] T. Sumimoto, Y. Shiratori, M. Iizuka, S. Kuniyoshi, K. Kudo and K. Tanaka: Synthetic Metals, 86, 2259 (1997).
- [5] M. Sakai, H. Sakuma, Y. Ito, A. Saito, M. Nakamura and K. Kudo: Phys. Rev. B, 76, 045111 (2007).
- [6] K. Yamamoto, S. Iwai, S. Boyko, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, C. Okabe, N. Nishi and K. Yakushi: J. Phys. Soc. Jpn. 77, 074709 (2008).
- [7] H. M. Yamamoto, M. Hosoda, Y. Kawasaki, K. Tsukagoshi and R. Kato: Physica B, 404, 413 (2009).

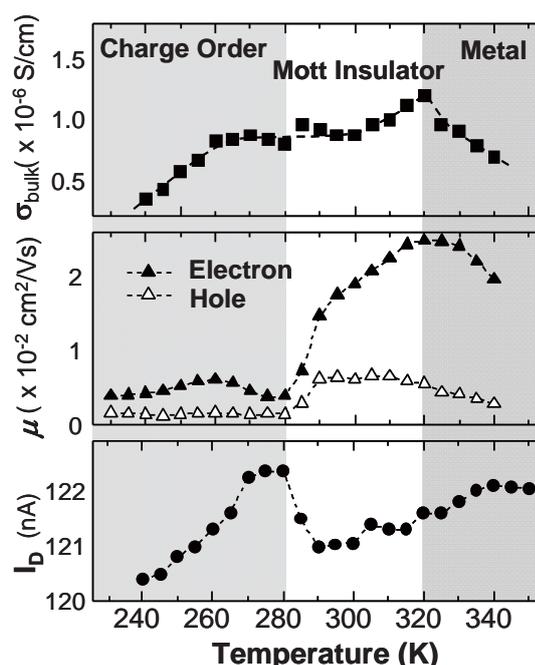


図5 (BEDT-TTF)(TCNQ) FET 特性の温度依存性

分子技術に基づく感性バイオセンサー  
九州大学大学院システム情報科学研究院 都甲 潔

1. 味覚センサー

味覚センサーは、脂質と高分子を混合して作った機能性膜（脂質/高分子膜）を味物質の受容部分としている。脂質分子はその自己組織化能をもって、親水基を水相側に、疎水鎖を膜内部に向けての配置をとる。味覚センサーは、5基本味（酸味、甘味、うま味、苦味、塩味）を数値化することができる。味覚の世界に初めて「味のものさし」が提供されたのである。



図1 味覚センサー（味認識装置 TS-5000Z）

図1に、インテリジェントセンサーテクノロジー社から販売されている味覚センサー（味認識装置 TS-5000Z）を示す。日本発のこの技術は、現在、全世界の食品メーカー、医薬品メーカー、公設センター等において味や品質の保証、新しい味や望む味の創造等に利活用されている<sup>1-8)</sup>。

図2にビール、発泡酒、リキュール、その他醸造酒（第3のビール）の味を苦味（モルト感）と酸味（キレ・ドライ感）の軸で示す。図を見ると、苦味を抑制し酸味のキレとドライ感をもたせたビールが近年増えてきていることがわかる。第3のビールは最も苦味が抑えられた傾向にある。ビールに関しては、味がキレ、ドライの方へ移っていったということである。

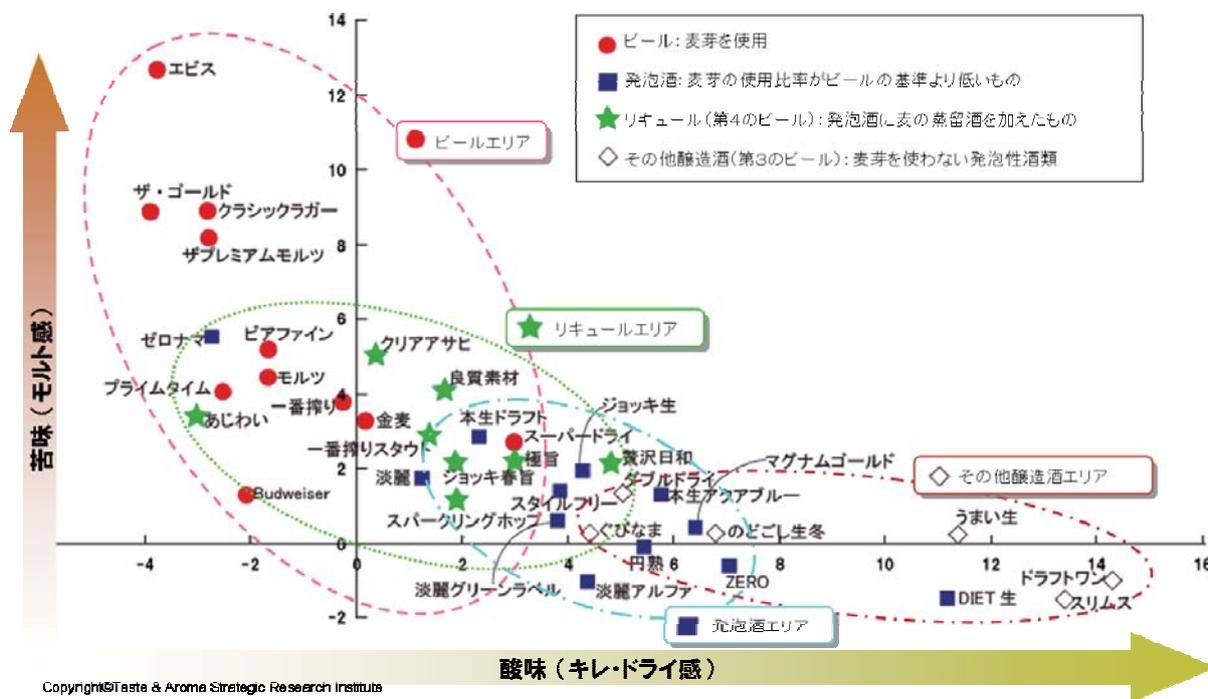


図2 ビール、発泡酒、リキュール、その他醸造酒（第3のビール）のテイストマップ

## 2. においセンサー

視覚では、明度、彩度、色相からなる有名なマンセルの色立体にみられるごとく、色を三次元で示すことができる。これは光の3原色に起因する。味覚の場合も、5つの基本味が存在し、原理的には、味覚センサーを使えば、食品の味を5基本味で表現することが可能である。味覚センサーはその生体の原理に則ったセンサーであった。

色の立体模型に倣い、においの質について同様な模型ができないであろうか。例えば、エタノールのような水酸基を有するアルコール類、ベンゼン環をもつベンゼンやトルエンなどの芳香族化合物、そして両方の特徴を有する芳香族アルコールを考えよう。ベンジルアルコールやエチルフェノールが芳香族アルコールである。それには、部分構造を認識するセンサーを開発すればよい。

この目的のため、単分子で修飾された、つまり自己組織化単分子膜 (SAM) を形成した金属表面と化学物質との相互作用を電気化学的測定により検出することを可能とするマルチチャンネル電極を作製した。図3にアルカンチオール分子とベンゼンを金表面に競合吸着させて作ったSAMのAFM画像を示す<sup>9)</sup>。チオール分子の島状ドメインの間にベンゼン孔が形成されている。

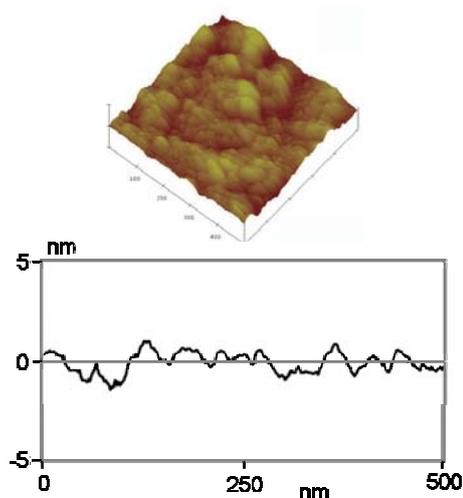


図3 ベンゼン孔を有するSAMのAFM画像<sup>9)</sup>

アルコール類、芳香族化合物、芳香族アルコールを測定した結果を図4に示す。縦軸がアルコール類の性質、横軸が芳香族化合物の性質を表現している。縦軸から横軸に向けて（つまり、時計回りに）原点を中心として円周方向に移動すると、アルコール、芳香族アルコール、芳香族化合物とその特徴が変わる。マンセルの色立体で、円周方向に回ると、青、緑、黄、橙、赤、・・・と色が移っていくように、色の世界と同様の事情が成立するわけである。図4は色相に対応した「においの質の変化」を表現していることがわかる。

このように、においについても、その定量化へ向け、その第一歩を踏み出した段階と言えよう。

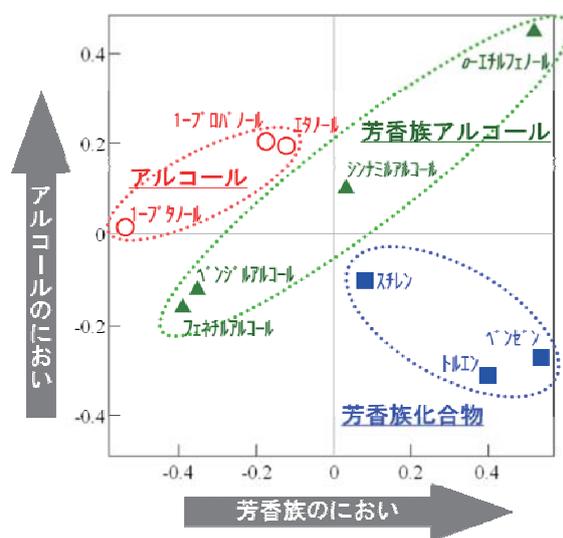


図4 電気化学測定法を用いたアルコール類、芳香族アルコール、芳香族化合物の測定結果

## 3. 展望

以上、味覚センサーとにおいセンサーに代表される感性バイオセンサーは、自己組織化能を利用した分子技術を基に創られたデバイスである。

音楽は、本来聴覚の分野に属する文化である。しかし、それを視覚で処理できる楽譜が普及したために、私たちは21世紀にあってバッハやベートーベンの曲を再現できる。同様に味や香りを再現できる機器を用いることで、「食の楽譜」である「食譜」を創ることも夢ではない。このような共通の言語、伝達手段の確立により、誰にでもわかる共通の尺度をもって食を語り合える時代が来るであろう。想像を超えた味覚・嗅覚感性文化の到来である。

あと10年もしないうちに、味覚と嗅覚をもつロボット（五感ロボット）が一般家庭やオフィスで活躍する日が来るであろう。このロボットは毎日私たちにおいしい料理を作ってくれる。また共に食事を楽しむこともできよう。もちろん、環境や食の安全性もチェックしてくれる。人のもつ五感すべてを客観的に扱うことのできる時代、それが私たちの住む21世紀に他ならない。

#### 参考文献

- 1) 都甲 潔, ハイブリッド・レシピ, 飛鳥新社 (2009)
- 2) 都甲 潔, 他4名, 自己組織化とは何か 2版, 講談社 (2009)
- 3) M. Habara and K. Toko, Bottom-Up Nanofabrication (K. Ariga and H. S. Nalwa, eds., American Scientific Publishers), p. 91 (2009)
- 4) Y. Kobayashi et al., Sensors, 10, 3411 (2010)
- 5) 都甲 潔, 感性の起源, 中央公論新社 (2004)
- 6) 都甲 潔, 味覚を科学する, 角川書店 (2002)
- 7) 都甲 潔, 旨いメシには理由がある, 角川書店 (2001)
- 8) K. Toko, Biomimetic Sensor Technology, Cambridge University Press (2000)
- 9) K. Masunaga et al., Sens. Actuators B, 130, 330 (2008)



## 分子技術と有機エレクトロニクスの将来展望

九州大学、科学技術振興機構 筒井哲夫

### 1. はじめに

よく知られているように、有機半導体という用語は 1954 年に井口洋夫先生により導入され、1960–1970 年代に主に高純度の有機単結晶の電子物性を研究する際に用いられた。しかし 1980 年代に演者が有機薄膜のエレクトロニクス応用を指向した研究に従事していた頃、有機半導体という表現に好意的な眼差しを向ける人はほとんどなかったのが実情であった。一方では分子一個を電子デバイスとして使うという「分子デバイス」の概念が当時脚光を浴びていた。現在の認識では、当時は固体薄膜としての有機半導体は高純度化が不十分であり、しかも大気中での安定性も悪かったため、本質的な電子物性を実験的に求めることに不十分さが残り、電子デバイスとしての基本性能を本格的に議論できる状況ではなかったのである。他方では、当時分子一個を実験的に取り扱う基本技術がまだなかったため、分子デバイスは理想的な電子デバイスとして理論上の取り扱いが学問的な議論になったにすぎなかった。この時代、応用技術としてのエレクトロニクスと、分子レベルの科学との乖離は大きかった。

現在では局面は大きく転換し、有機半導体を用いるエレクトロニクスに対して先端科学技術としての熱い視線が注がれるようになった。何となくうさん臭い言葉が、期待を持って語られる新鮮な言葉へと脱皮できた背景には、次のふたつがあると考えられる。第一にこの 20 年余りの有機 EL の研究開発の成果が実り実用化に至り、誰でもがいつでも購入して使用できる自発光面状ディスプレイとして普及したことで、有機半導体は工業的規模の生産性に対応でき、長期信頼性の観点でも何ら問題がない電子物性を持っていることが実証されたことがあげられる。第二には、トンネル顕微鏡を代表とするナノスケールの微細分析技術の急速な発展により、20 年前には不可能であった実デバイスでのナノスケールでの分子集合状態の理解が可能になり、実験的に得られたデバイス特性の説明を単に一個の分子の分子構造から考察するのではなく、分子レベルの分析技術で裏付けできる状況が生まれたことである。

### 2. 有機エレクトロニクスと分子技術

有機 EL、有機薄膜トランジスタ、有機薄膜太陽電池などの有機エレクトロニクスの研究開発が進展するに従って、電子デバイスの機能の本質を分子レベルの光・電子物性と結びつけることが可能となり、さらには分子構造設計からデバイス特性までを総合的に理解できる段階が近づきつつある。まさに、合成化学、物性物理、そしてデバイス工学までを包含する総合科学技術としての分子技術の登場が要請されているといえよう。

さて、著しい発展を続けている有機エレクトロニクスの科学技術が直面し、今後の総合科学技術としての分子技術が解決すべき課題は何であろうか、有機 EL の場合を具体例として考えてみる。

確かに携帯電話のディスプレイとしての有機 EL ディスプレイは生産技術としてもほぼ確立している。しかし、30 インチを越えるサイズの大画面有機 EL テレビが作製できることが確認され、照明用途の高輝度、高効率の白色面状発光有機 EL が試作されてはいるものの、商業的なベース

での有機 EL テレビや有機 EL 照明パネルの生産技術はいまだに未成熟である。現在の時点で直面する技術課題をあげると、(1) 百ナノメートルスケールの超薄膜を用いることに由来する、低コスト生産技術上の制限、(2) マスク蒸着法を含めてミクロンサイズの微細パターンを形成する低コスト手法が確立されていないこと、(3) 水や酸素から隔離する完全封止なしには有機材料の長期耐久性が保証されないこと、などの本質的な問題がある。これらの解決のためには、有機半導体の分子設計指針の抜本的な見直し、不純物ドーピングにより導電率を制御する手法の確立と耐久性の確保の課題の解決、キャリア移動度を抜本的に向上させる手段の開拓、水や酸素の存在下で電流を流し続けても劣化しない有機材料の探索など、分子レベルから分子集合体レベル、薄膜積層構造レベルまでの各階層に関する包括的な見直しが必要である。

なお、有機 EL の耐久性の問題はほぼ解決されたかに見えるが、実は有機半導体の耐久性の本質は未だ未解明のままである。不純物の含有量を徹底して制御する技術についても未確立であり、分子が光刺激や電気刺激で崩壊する過程の本質解明についてもほとんど手がついていない。

### 3. 今後の展望と課題

有機エレクトロニクスは、軽い、曲がる、壊れないという本質的な「やわらかさ」に最大の特徴がある。固体中を再現性よく定常電流を流すことで信号やエネルギーを伝達することを必須条件とするエレクトロニクスが物質の柔軟性と両立できるのかについても、今後の科学的な検証が必要であろう。固体物性学、界面科学、高分子物性学などの学問分野で長年蓄積されてきた物性的知見を、有機エレクトロニクスの研究に動員することはフレキシブルエレクトロニクスの展開には不可欠である。

全身に情報を巡らしながら動いている生き物を“エレクトロニクスデバイス”の変種と見なすならば、フレキシブルな有機エレクトロニクスが生体との接点を持ちうることは間違いない。有機エレクトロニクスの遙かな水平線上には、バイオ技術との融合がある。合成化学と生物化学との接点にエレクトロニクスの視点が導入される必要がある。そして、バイオ技術との融合の実現の遙か彼方には、脳科学へ接近するという壮大な夢の領域も見えてくるに違いない。

参考資料 JST研究開発戦略センターにおけるワークショップ概要報告

(独) 科学技術振興機構 (JST) 研究開発戦略センター (CRDS) では、本シンポジウムに先がけて平成 21 年 12 月 17 日に、『科学技術未来戦略ワークショップ「分子技術」』を開催している。ワークショップでは、「分子技術」を数学・物理学・化学などの分子基盤科学の知見を基に、分子を設計・合成・操作・制御・集積することによって、分子の特性を活かしながら所望の機能を創出するための一連の技術と定義し、「分子技術」が今後の基幹的な技術になり得るかどうかを専門家間の議論によって検証すると共に、今後の方向性や具体的な研究開発課題を抽出する目的で開催された。

分子基盤科学は、実用に供されつつある有機 EL、分子標的薬、近年の研究開発が盛んな有機太陽電池、有機エレクトロニクス等で既に大きなポテンシャルを示している。今後はさらに、医療、情報通信、環境・エネルギーなど幅広い応用分野からの要請が高まる中であって、それらに的確に応えていける「分子技術」の体系を構築し、要素となる技術や有効な分子材料の設計指針を取り揃えておくことが、関連産業の国際的優位性を構築し、持続可能な社会を両立していく上で重用と考えられる。またそのためには、化学、物理学、数学、生物学、情報学、工学など、学術分野・技術分野間の連携・融合が必須であり、その象徴ともいえるナノテクノロジーの進化が重要と考えられる。これがワークショップの参加者間で共有された認識である。ワークショップでは、「分子技術」を「設計・創成」、「電子状態制御」、「集合体・複合体」、「形状・構造制御」、「変換・プロセス」及び「物質輸送」の 6 つに分類し、それぞれについて議論がなされ、以下の仮説を検証することが試みられた。

<仮説 1> 所望の機能を持つ材料やデバイス・プロセス等が、「分子技術」をベースにすることで数多く実現できるようになる。

<仮説 2> 「分子技術」を取り上げて、国家的に大きく推進するだけの科学的・技術的諸条件は整ってきたといえる。

<仮説 3> 20 世紀は半導体技術などの産業を牽引した基幹技術があったが、分子技術は 21 世紀を代表する基幹技術に成り得る。

ワークショップでは各「分子技術」ごとに二人ないし三人の有識者が発表し、議論を深めた。また、個々の事象や物質ではなく、分析法・設計法・製造法などのような「技術プラットフォームの形成」を目標とすべきであることが提案された。推進する上では、基礎研究に重点をおいた研究投資をおこなうべきであり、分子基盤科学に造詣の深い研究者を育成し社会との接点を誘導することが重要であることも確認された。更に、過去の事例を分析した上で未来予測を行い、一過的ではない継続的な研究推進が求められることも合意された。「分子技術」は、このように広い範囲の科学が関係するため、関係諸学会の連携が必須となる。日本化学会を中心に、応用物理学会や物理学会などが連携し、横断的な取組みによって異分野の研究者が参加することが望まれる。CRDS ではワークショップでの議論を踏まえ、国として重点的に推進すべき研究領域、課題などについて検討し、戦略イニシアティブ「分子技術」として別途提言書を発行している。

ワークショップ参加有識者一覧（敬称略）

◎:コーディネーター ○:副コーディネーター \*:コメンテーター σ:コーディネーター補佐

- ◎ 中村 栄一 東京大学大学院理学系研究科 教授
- 魚崎 浩平 北海道大学大学院理学研究院 教授
- 笠原 二郎 北海道大学触媒化学研究センター 特任教授
- 相田 卓三 東京大学大学院工学系研究科 教授
- 安達 千波矢 九州大学未来化学創造センター 教授
- 岩澤 康裕 電気通信大学電気通信学部 教授
- \* 北川 進 京都大学大学院工学研究科 教授
- 菅 裕明 東京大学先端科学技術研究センター 教授
- \* 瀬戸山 亨 株式会社三菱化学科学技術研究センター R&D 部門合成技術研究所 所長
- 中條 善樹 京都大学大学院工学研究科 教授
- 塚越 一仁 (独)物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクニクス研究拠点 主任研究者
- \* 筒井 哲夫 (独)科学技術振興機構 さきがけ「物質と光作用」領域 研究総括
- \* 長洲 毅志 エーザイ株式会社 理事・CSO 付担当部長
- 永瀬 茂 自然科学研究機構分子科学研究所 教授
- 長野 哲雄 東京大学大学院薬学系研究科 教授
- \* 錦谷 禎範 新日本石油株式会社 研究開発本部中央技術研究所 副所長
- 橋田 充 京都大学大学院薬学研究科 教授
- 平本 昌宏 自然科学研究機構分子科学研究所 教授
- 福岡 淳 北海道大学触媒化学研究センター 教授
- 福山 秀敏 東京理科大学理学部 教授
- 辺見 昌弘 東レ株式会社地球環境研究所 所長
- 村井 眞二 奈良先端科学技術大学院大学 理事・副学長
- σ 唯 美津木 自然科学研究機構分子科学研究所 准教授
- σ 田中 一生 京都大学大学院工学研究科 助教
- σ 辻 勇人 東京大学大学院理学系研究科 准教授
- σ 森田 靖 大阪大学大学院理学研究科 准教授

報告書

- ・『科学技術未来戦略ワークショップ「分子技術」』報告書

2010年3月発行 科学技術振興機構研究開発戦略センター CRDS-FY2008-WR-07

- ・戦略イニシアティブ「分子技術」

2010年3月発行 科学技術振興機構研究開発戦略センター CRDS-FY2009-SP-06

各報告書とも CRDS ホームページよりダウンロード可 <http://crds.jst.go.jp/output/index.html>

講演者略歴

【氏名】曾根 純一 (そね じゅんいち)

【所属機関・職】独立行政法人物質・材料研究機構 理事

独立行政法人科学技術振興機構研究開発戦略センター 特任フェロー

【連絡先】〒305-0047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1

Phone:029-859-2270, Fax: 029-859-2100. e-mail: SONE.Junichi@nims.go.jp

【専門】物性物理

【略歴】1975年4月-日本電気株式会社 中央研究所、1999年7月-同基礎研究所長、2004年1月-同基礎・環境研究所長、2007年-同中央研究所 支配人、2008年4月-科学技術振興機構 CREST「ナノシステム創製」研究総括、2009年4月-科学技術振興機構研究開発戦略センター シニアフェロー/ナノテクノロジーユニット長、2010年4月-物質・材料研究機構 理事

【受賞】2008年10月応用物理学会フェロー表彰

【氏名】村井 眞二 (むらい しんじ)

【所属機関・職】奈良先端科学技術大学院大学 理事・副学長

科学技術振興機構 JST イノベーションプラザ大阪・総館長

【連絡先】〒630-0192 生駒市高山町 8916-5

Phone:0743-72-51145, Fax: 0743-72-5009. e-mail: murai@osaka.jst.go.jp

【専門】有機化学

【略歴】1966年4月大阪大学工学部助手、1989年8月大阪大学教授、2002年退官。この間、大阪大学先端科学技術共同研究センター長、工学部長を兼務。2001-2005年関西 TLO (株) 取締役、2001-2007年(独)科学技術振興機構: さきがけ研究「合成と制御」領域統括、2001- JST イノベーションプラザ大阪館長、2003- 研究開発戦略センター上席フェロー、2006- 同特任フェロー。2001年(社)有機合成化学協会会長、2005年(社)日本化学会会長、2004-2007年 早稲田大学(総合理工)客員教授、2005年-奈良先端科学技術大学院大学理事、2009-同理事・副学長

【著書】"Activation of Unreactive Bonds" Springer, N.Y.(1999)他。

【受賞】日本化学会学術賞(1985年)、日本化学会賞(1998年)、有機合成化学協会特別賞(2005年)、藤原賞(2006年)、日本学士院賞(2010年)

【氏名】大越 慎一 (おおこし しんいち)

【所属機関・職】東京大学大学院理学系研究科化学専攻・教授

東京大学大学院理学系研究科・化学専攻長, 東京大学理学部・化学科長

【連絡先】〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

Phone: 03-5841-4331, Fax: 03-3812-1896. e-mail: ohkoshi@chem.s.u-tokyo.ac.jp

【専門】物性化学・磁性学・磁気化学・光化学・錯体化学

【略歴】1997年 東京大学先端科学技術研究センター助手、2000年 同センター講師、2003年 同センター助教授、2004年 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻助教授、2006年 東京大学大学院理学系研究科化学専攻教授 (現在に至る)。

【兼任】2002年～2006年 科学技術振興事業団 (現 科学技術振興機構) さきがけ研究員、2007年 ボルドー大学客員教授、2008年 パリ大学客員教授、2009年～現在 ダーラム大学 (イギリス) 名誉教授 (Honorary Professor) を兼任

【受賞】日本化学会進歩賞 (2000年)、文部科学大臣表彰 若手科学者賞 (2005年)、日本学術振興会賞 (2008年)、日本学士院 学術奨励賞 (2008年)、日本 IBM 科学賞 (2009年)

【氏名】田畑 仁 (たばた ひとし)

【所属機関・職】東京大学 大学院工学系研究科・教授

【連絡先】〒113-9656 東京都文京区本郷 7-3-1

Phone:03-5841-8853, Fax:03-5841-8846. e-mail: tabata@bioeng.t.u-tokyo.ac.jp

【専門】バイオエレクトロニクス、機能性材料科学

【略歴】1998年3月京都大学卒、1988年4月川崎重工業(株)技術研究所研究員、1994年4月大阪大学助手、1997年8月大阪大学助教授、2002年12月大阪大学教授、2006年12月東京大学教授、現在に至る。この間、JST さきがけ研究 21 研究員、東京工業大学客員助教授を兼務。博士 (理学) (大阪大学、1995年)。2010-応用物理学会・常務理事、APEX/JJAP 編集運営委員長。

【著書】”Process in Nano-Electro-Optics VII” Springer, N.Y.(2009)他。

【受賞】第1回応用物理学会講演奨励賞 (1996年)、第4回丸文研究交流財団研究奨励賞 (2001年)、第4回日本学術振興会賞 (2008年)

【氏名】八瀬 清志 (やせ きよし)

【所属機関・職】独立行政法人産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門・部門長

【連絡先】〒305-8565 つくば市東 1-1-1 つくば中央 5-1

Phone & Fax:029-861-8306 e-mail: k.yase@aist.go.jp

【専門】有機デバイス

【略歴】1983年4月 京都大学化学研究所研究員、1984年10月 広島大学生物生産学部助手、1989年11月 マックスプランク高分子研究所客員研究員、1991年8月 広島大学大学院生物圏科学研究科助教授、1992年4月 通商産業省工業技術院 繊維高分子材料研究所材料工学部主任研究員、1993年1月 同物質工学工業技術研究所高分子物理部主任研究員、1997年4月 同研究室長、2000年4月 工業技術院総務部産業技術総合研究所設立準備本部（戦略企画調整チーム）調査官、2001年4月 独立行政法人産業技術総合研究所 光技術研究部門副研究部門長、2010年4月同ナノシステム研究部門部門長、現在に至る

<http://staff.aist.go.jp/k.yase/>

【氏名】早瀬 修二 (はやせ しゅうじ)

【所属機関・職】九州工業大学大学院生命体工学研究科 教授

科学技術振興機構 さきがけ「太陽光と光電変換」領域 研究総括

【連絡先】〒808-0196 北九州市若松区ひびきの2-4

Phone:093-695-6044, Fax: 093-695-6005. e-mail: hayase@life.kyutech.ac.jp

【専門】有機エレクトロニクス材料、デバイス

【略歴】1978年 東京芝浦電気株式会社（現・株式会社東芝）入社、2001年九州工業大学教授現在に至る。2009年より科学技術振興機構 JST イノベーション推進本部 さきがけ事業 “太陽光と光電変換” 研究総括、2004-2005 東京大学非常勤講師、2006-2007 九州大学非常勤講師、2007-2008 京都大学客員教授 【受賞】全国発明表彰発明協会会長表彰(1987)日本化学会科学技術賞（1992年）、日本電機工業会の電気工業技術功労表彰 奨励賞受賞(1996年)

【氏名】 畠田 博一 (ただ ひろかず)

【所属機関・職】 大阪大学大学院基礎工学研究科 教授

【連絡先】 〒560-0002 大阪府豊中市待兼山町1-3

Phone:06-6850-6430, Fax: 06-6850-6433 e-mail: tada@molelectronics.jp

【専門】 分子エレクトロニクス

【略歴】 1989年5月東京大学理学系研究科化学専攻博士課程中退、同学助手。1993年10月郵政省通信総合研究所関西先端研究センター研究官。1996年9月京都大学工学研究科電子物性工学専攻講師、2000年4月岡崎国立共同研究機構（現 自然科学研究機構）分子科学研究所准教授、2005年4月より現職。

【氏名】 工藤 一浩 (くどう かずひろ)

【所属機関・職】 千葉大学大学院工学研究科 教授

【連絡先】 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33

Phone: 043-290-3322, Fax: 043-290-3039. e-mail: kudo@faculty.chiba-u.jp

【専門】 有機エレクトロニクス

【略歴】 1982年4月松下電器産業(株)、1987年2月千葉大学助教授、1998年7月千葉大学教授、1998年10月-1999年7月ロンドン大学客員教授、2007年4月千葉大学大学院工学研究科人工システム専攻教授、2009年4月千葉大学先進科学センター長

【所属・学会】

応用物理学会（2003年論文賞受賞、2009年フェロー受賞、2009年-有機分子バイオエレクトロニクス分科会幹事長）、および、電気学会、電子情報通信学会、高分子学会、米国MRS等の会員、理事、役員、委員長等を歴任

【著書】 有機超薄膜エレクトロニクス（培風館 1993）、有機半導体の実用化技術（サイエンスフォーラム 1993）、分子の電磁気学（産業図書 1996）、新機能性薄膜（裳華房 1999）、"Organic Electron Devices and Applications", Research Signpost, (2007)他。

【氏名】都 甲 潔 (とこう きよし)

【所属機関・職】九州大学大学院システム情報科学研究所・主幹教授 同研究所・院長

【連絡先】〒819-0385 福岡県福岡市西区元岡 744 番地

Phone: 092-802-3748, Fax: 092-802-3770. e-mail: toko@ed.kyushu-u.ac.jp

【専門】味覚センサ、匂いセンサの開発、自己組織化の研究

【略歴】昭和 55 年 4 月九州大学工学部電子工学科助手、昭和 57 年 2 月工学博士学位授与、平成 2 年 7 月九州大学工学部電子工学科助教授、平成 8 年 5 月九州大学大学院システム情報科学研究科助教授、平成 9 年 4 月九州大学大学院システム情報科学研究所教授、平成 20 年 10 月～現在 同研究所研究科助教授、平成 21 年 5 月～現在 同研究所 主幹教授・研究科助教授  
(なお、「主幹教授」とは「研究専門分野において極めて高い業績を有し、かつ研究戦略の先導的役割を果たす者」に与えられる称号で、欧米での Distinguished Professor に相当するもの。)

【著書】ハイブリッド・レシピ(飛鳥新社)、感性の起源(中央公論新社)、プリンに醤油でウニになる(ソフトバンククリエイティブ)、旨いメシには理由がある(単著)(角川書店)、自己組織化(共著)(朝倉書店)、食と感性(編著)(光琳)、Biomimetic Sensor Technology(単著)(Cambridge University Press)、自己組織化とは何か(共著)(講談社、ブルーバックス)、電子物性(単著)(朝倉書店)、等。

【受賞】味覚センサ開発の功績で平成 18 年度文部科学大臣表彰・科学技術賞、平成 20 年度安藤百福(ももふく)賞、平成 21 年度井上春成(はるしげ)賞、平成 22 年度第 1 回立石賞、等多数受賞。匂いセンサ搭載火災検知ロボットの開発の功績で平成 19 年度消防庁長官表彰。

【氏名】筒井 哲夫 (つつい てつお)

【所属機関・職】九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター特別支援室長  
科学技術振興機構 JST さきがけ「物質と光作用」領域 研究総括

【連絡先】〒819-0395 福岡市西区元岡 744

Phone: 092-802-6920, Fax: 092-802-6921. e-mail: tsutsui1020@fukuoka.email.ne.jp

【専門】有機半導体材料、有機エレクトロニクス

【略歴】1971 年九州大学工学部助手、1986 年九州大学助教授、1995 年九州大学教授、2008 年定年退官、九州大学名誉教授。この間、2003-2006 大学院総合理工学研究科研究科長・学部長。2006 年～(独)科学技術振興機構 さきがけ「物質と光作用」領域研究統括、2008-2009 (株)半導体エネルギー研究所フェロー 【受賞】高分子学会賞(1995 年)、応用物理学会フェロー(2007 年)、日本化学会賞(2008 年)、紫綬褒章(2009 年)

応用物理学会・JST 共同特別公開シンポジウム

## 「分子技術、新ステージへの胎動」 要旨集

---

発行日 平成 22 年 9 月 16 日 September 16, 2010

発行元 独立行政法人科学技術振興機構 研究開発戦略センター

Center for Research and Development Strategy (CRDS)

Japan Science and Technology Agency (JST)

〒102-0084 東京都千代田区二番町 3 番地

電話 03-5214-7483 ファックス 03-5214-7385

<http://crds.jst.go.jp/>

発行人 社団法人応用物理学会・独立行政法人科学技術振興機構

編集 JST 研究開発戦略センター ナノテクノロジー・材料ユニット

© 2010 JSAP / JST

許可無く複写／複製することを禁じます。

引用を行う際は、必ず出典を記述願います。

No part of this publication may be reproduced, copied, transmitted or translated without written permission. Application should be sent to [crds@jst.go.jp](mailto:crds@jst.go.jp). Any quotations must be appropriately acknowledged.

