



夢はバラ色

新素材と分子電子素子，デバイス

吉野 勝美*

“よその花は赤い”の例え通り，研究の分野でも，他人の専門分野は，面白そうに，やさしそうに，何でも簡単にできそうに，また楽しそうに見えるものである。筆者自身，電気・電子工学の分野では全く異端で，有機系材料の研究を行なっているが，他の方からは楽に何でもできるように見えるようであり，それが今回夢はバラ色という欄で執筆を依頼された理由の一つであろう。しかし，現実には必ずしもそうでなく競争の激しい，進歩の速い，新しい発想を常に要求される，容易ならざる分野である。また，基礎科学的には面白いとしても，いつ実用化されるか，あと何年やれば，デバイスが完成して実際に使われるようになるか等の具体的な問合せ，要求に対しては中々簡単には答え難い。

しかし，筆者自身，見かけによらぬ楽道家であり，すべて良い面を見よう，見つけだそうとするたちであり，他の人から見ればとも角，本人は結構“夢はバラ色”のつもりである。即ち，筆者は脱常識を研究のモットーにし，すべてを前向きに見よう，例え一見失敗に思える事の中にも，必ず何かの真実，将来プラスになるような何かがある筈である。失敗と思うのはある特定の視点から見ているからである，という基本的な姿勢で物，現象を見，取り組んでいるつもりである。

ここで述べようとする新素材とそれを活用する分子電子素子，デバイスでは，基本的には分子一つ一つ，あるいはその集団に機能性をになわせようとする考え方であり，超微細化が可能であるだけでなく，これまでにない全く新しい素子，デバイスの概念を生む可能性もある。これらを構成する素材そのものにおいても，従来の

常識を全くくつがえすようなものも可能である。例えば，既に電気の流れる高分子，有機結晶がある事は知られているが，更に室温超電導体，液体導電体，有機強磁性を始め，様々な画期的な性能，機能等が期待されており，一部は実現しつつあると云える。

有機系材料，分子電子素子，デバイス等の重要性を認識する上では，生物を考えて見れば明白である。例えば人間の頭脳は決して岩石の素材であるSiから出来ていない。Siでできていれば，こんなに低温（36℃）で融通の利く働きをこんな小さなものでやれる訳がない。Siでできていれば，まさに石頭である。蟻や，蚊のような小さな生物が見，記憶し，考え，歩き，飛び回り，情報を伝えるが，ここに有機系材料，素子の神秘的な面を見る事ができる。これは冗談でもあるが，人間の頭の機能が超電導を基本に成り立っていると考えると面白い。もの忘れのはげしい人は，超電導転移温度が低いためという笑い話もできる。筆者もその一人である。酒を飲んで忘れるのも，アルコールで常電導への転移が誘起されたのかも知れない。

もう一つ，有機系材料を活用する事の意味として我々が地球表面で生活している事をあげる事ができる。地球表面に多い，軽い炭素Cを主体とする素材，デバイスが一番自然にマッチしているとも云える。

現在のエレクトロニクス，オプトエレクトロニクスが電子，光の挙動，それに対する応答を基盤としているのに対し，分子電子素子，デバイスでは光，電子以外の情報，信号伝達，論理演算，処理等の媒体，方法が主役となる可能性があり，ソリトンもその一つとして提案されている。勿論，ハードだけでなく，ソフトの面でも現在と全く思想を異にする概念，処理法が出現する可能性もある。

*吉野勝美 (Katsumi YOSHINO), 大阪大学工学部, 電子工学科, 教授

分子電子素子、デバイスの基本構成素材である有機新素材にも様々な範ちゅうのものが、すぐにも役立つような研究開発段階のもの、比較的近未来に実用化しそうなもの、かなりの長期的展望にたつて腰を落ちつけて取り組まなければならない遠未来が対象となるもの等様々である。

さて、これ以上、有機系新素材、素子、デバイスに関して一般的に論じても始まらないので、ここでは具体的に、現在筆者の行なっている研究の一部を紹介する事にとどめる。即ち、一つの単純な研究から、かなり面白い現象が見い出され、有機系を素材とする素子、デバイスがこれをもとに色々考えられるという、一つの実験に経験した例を紹介する。特に筆者は色の変化にからむ現象が好きであるので、ここでもこれに関連する話である。

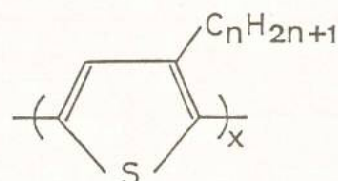
光と相互作用するためには、有機系材料では π 電子系が発達しているものが都合が良い。 π 電子系の発達したものではHOMO（最高被占準位）とLUMO（最低空準位）の間隔（固体物理で云う禁止体幅）は比較的小さく、丁度可視光のエネルギーと同程度であるものが多いので、可視光の吸収を始め、種々の面白い光との相互作用が生ずる。

高分子で共役系が主鎖に測って発達しているものが、通常導電性高分子と呼ばれているものである¹⁾。この導電性高分子は鎖状のものでは、絶縁体、半導体的性質を有しているが、ドーピングによって絶縁体—金属転移を生じる。これにより導電率が10桁以上も上昇するとともに、光学的性質、磁氣的性質等も劇変する。所が、このような興味深い性質を示す導電性高分子もいかなる溶媒にも溶けず、加熱によっても溶融しないという、加工上極めて大きな難点を持っていた。筆者はこれを何とか溶融させようと色々考えてきた。

例えば、ポリチオフェンのチオフェン環の3位に長いアルキル鎖 C_nH_{2n+1} をつけた場合、これは一体どういう性質を示すであろうか？

即ち、図1のポリ(3-アルキルチオフェン)でx（共役系がどの程度のチオフェン環数までつながっているかを示す）とアルキル鎖長nが同程度である場合、この分子は自分自身をチオフ

エン環側に高分子と感ずるのか、あるいはアルキル鎖側に高分子と感ずるのか、いずれだろうという素朴な疑問を持った。もし、側鎖の特性が現われてくれば、充分長いアルキル基に対しては溶融する事が予想される。これはかつて筆者がポリエチレンのモデル物質としてヘキサトリアコンタン($C_{36}H_{74}$)を研究していた事にもよる発想である²⁾。



Poly(3-Alkylthiophene)

図1 ポリ(3-アルキルチオフェン)の分子構造

このような想定のもとにポリ(3-ドコシルチオフェン)($n=22$)を作成した所、 $100^{\circ}C$ 以下の温度で溶融する事が見い出された。しかも、nをどんどん短くすると溶融温度は急激に上昇するが、 $n=4$ というポリ(3-ブチルチオフェン)でも $300^{\circ}C$ 以下の低温で溶融する事が明らかとなった³⁾。導電性高分子での初めての溶融性の発見である。このポリ(3-アルキルチオフェン)の分子量は10万~20万以上にも及び、導電性高分子としては十分に共役長が長い。但し、我々の開発した $FeCl_3$ 等を触媒とする重合法によるものでなければ、電気化学的方法で重合されたもの等では溶融性に乏しい。

これらのポリ(3-アルキルチオフェン)はまた適当な溶媒に溶ける事が明らかとなった。溶媒に対する溶解性は我々の発見でもなく、独立に電気化学的重合法によるものでも見い出された。更にポリエチレンの置換体等も溶媒に溶けるものがある事が知られている。

以上のように溶融性がある事は、導電性高分子に加工性が備わった事を意味し、実際に筆者等はフィルム、ファイバー、ロッドを始め、種々の形状のものを作成できる事を示した^{3),4),5)}。勿論、これらはドーピング可能で、それに伴い絶縁体—金属転移を示す。

さて、ポリ(3-アルキルチオフェン)は溶媒に

可溶であるが、例えば、この塩化メチレン溶液のHe-Neレーザー光(6328 Å)の透過率を温度を変化させながら測定すると、ある温度で急激に透過率が上昇する事を見出し、一種の転移が、例えばロッド-コイル転移のような現象が生じている事が明らかとなった⁶⁾。これは、側鎖のコンフォーメーションの変化がトリガーとなった高分子主鎖のコンフォーメーションの変化により引き起こされたと見る事ができる。

更に注意深く測定すると、この時、溶液の色も、従って吸収スペクトルも大きく変化する事が明らかとなった。これも、コンフォーメーションの変化に伴う実効的共役長の変化によって説明できる⁷⁾。低温で共役長が長い場合は赤色であるが、高温で共役長が短くなると禁止帯幅が増大し、吸収端は大きく短波長側へシフト(ブルーシフト)しその結果、溶液は黄色となる。この現象は可逆であり、サーモクロミズムと呼ぶ事ができるが、実用的には溶液では使いにくい。

そこで、このポリ(3-アルキルチオフェン)をポリスチレン(P S)、ポリメチルメタアクリレート(PMMA)を始めとする各種高分子マトリックス中に担持せしめたものの薄膜を作成し、その吸収スペクトルの温度変化を調べると、溶液の場合と同様吸収スペクトルの高温での大きなブルーシフトが観測された⁸⁾。

驚くべき事に、更にポリ(3-アルキルチオフェン)のフィルム単体でも温度により吸収スペクトルが変化し、サーモクロミズムの現象を示す事が明らかとなった。(図2)⁹⁾ 即ち、この薄膜を用いられればサーモクロミズムを有効に使用する事ができる。

吸収スペクトルの変化をよく見てみると薄膜の場合、吸収端は余り変化しないが、吸収ピークが大きくブルーシフトしている事が明らかである。

既に、この導電性高分子は溶融する事を述べたが、溶融状態に至る迄のスペクトル変化を調べて見ると極めて興味深い事実が見い出された。即ち、固体状態では先に述べたように温度により吸収のピークのみが変化するが、溶融状態、即ち、液体になると吸収端そのものが突然大きく高エネルギー側へシフトする¹⁰⁾。この現象は、

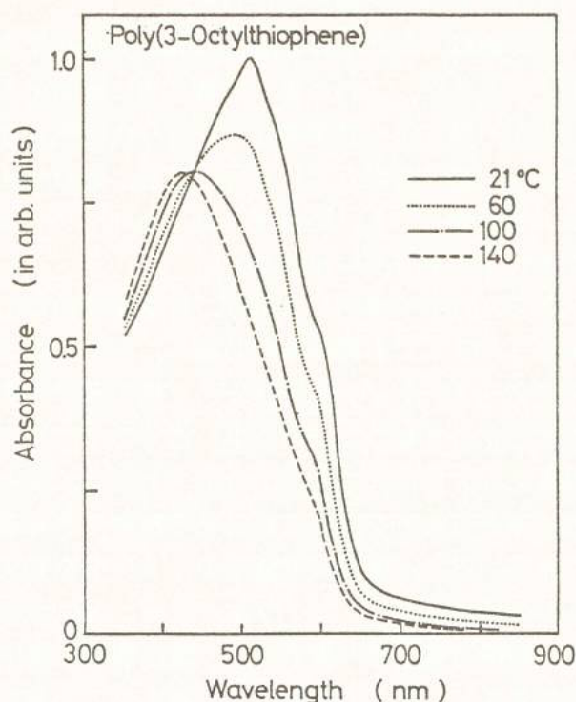


図2 ポリ(3-オクチルチオフェン)の温度による可逆なスペクトル変化(サーモクロミズム)

溶融状態に至って、真に禁止帯幅が広がっている事を示す。溶融状態では極めて大きなコンフォーメーションの変化が起こり、実効共役長が大幅に減少した事を意味する。共役長の減少するコンフォーメーション変化としては、隣り合うチオフェン環のバンド(曲げ)とツイスト(ねじり)が考えられるが、二重結合の剛直性からして曲げより、むしろねじりの方が起っている可能性が高い。即ち、隣り合うチオフェン環の面垂線方向が少しねじれ、実効的に平面性が低下したため共役長が実効的に短くなったものと見なせる。

このような考え方からすると、固体相で高温領域での吸収ピークのみが温度によりシフトする現象は、高分子主鎖の共役鎖上、所々で隣り合うチオフェン環のねじれが生じ平面性が低下するため、この2つのねじれの生じた箇所の間が実効的に有効な共役長となったためであり、しかもその有効共役長が色々に分布し、温度が高い程、短いものの確率が増えるが、依然長いものも残っていると考えれば良い。この場合はピークのみが動き、吸収端は変化しない事になる。これらのコンフォーメーション変化はすべて温度による側鎖のアルキル基の変化がトリガ

一となっていると解釈している。

この吸収スペクトルの変化は光でも誘起する事ができるが、これが果して真に光に起因するものか、熱による効果的なものは今の所明らかでない。更に溶媒ガスにさらしても、またフィルムを延伸しても、圧力をかけてもスペクトルが変化する事を見出した¹¹⁾

さて、以上で説明した例は、分子素子のモデルケースとしても興味深い。即ち、わずかなコンフォーメーションの変化が、 π 電子系に大きな変化を引き起こしている事になるので、この現象をミクロに行なえば、分子メモリー、読み出し等が可能となり、これは光で制御できる事になる。更に、側鎖に双極子モーメントを有するもので行なえば、コンフォーメーションが電界で制御可能となり得るので、電圧制御の素子ができる。一寸考えただけでも様々なアイデアが浮んで来る。どなたか、化学ご専門の方で興味のある方に協力を願いたいものである。例えば不斉化合物、クロモフォア、クラウンエーテル、その他種々の分子、イオン、外場に特有に感応する基を導入してみたい。

同様に、筆者の興味に液体導体がある。ここで述べた熔融状態のポリ(3-アルキルチオフェン)は初めての液体導電性高分子であると云える¹¹⁾ドーピングでどのような特性となるか、光との相互作用がどのようになるか等興味はつきないが、実は、この系は、液体の電子状態、電子過程の研究という基礎科学的立場からも極めて興味深い系である¹²⁾

さて、双極子モーメント、液体が出た所で別の話題に移ろう。強誘電性液晶である¹³⁾これも、従来の固体結晶でなければ強誘電体は出現しないという考え方を打ち破る新素材の一つである。強誘電体とは自発分極を持ち、それが電界により反転可能である物質である。液晶では、不斉炭素、双極子モーメントを持つ分子が、チルト角を有するスメクチック層をなす場合に、強誘電性が出現するという事になっている。

この強誘電性液晶の研究の始めも、化学関連の方が全く興味を示されなかったので、筆者等自身が合成から始めた。後になって、化学の方の協力を得られるようになり、優れた材料を実

現できる事となった¹⁴⁾現在の所、世界一の性質を持つ材料と自認している。

同時に筆者等は種々のタイプの光機能素子を提案し、TSM(Transient Scattering Mode)を始め種々の名前を付けたが¹⁵⁾この名前を考えるのもまた、面白い事である事に気が付いた。これらの新しい強誘電性液晶を調べて行くと、常識では考えられないような面白い性質が次々と出てきたが、この特異な特性を見ていると、また様々な応用が可能である事に思い当る。例えば強誘電性液晶を用いた静電変圧器、熱電発電機、増幅器、発振器を始め様々なものが原理的に可能である。勿論、原理的にであって、実現には多くの難しい点があるが興味深い事には間違いない。これ等の応用については又別の機会にのべる。

筆者はこの3月から電子工学科に籍を移し、実験室がやっと広くなり、色々な実験が始められるようになった。優秀な若い方、学生さん達と一緒にスタートできる事になり幸いであったが、スタッフの面でもさらに充実をはかり、また他分野の方と積極的に協力を進めて行きたいと考えている。

やりたい事が一杯で、夢はまさにバラ色であるが、家の方は少し手抜きをしてきたかなと反省もしている。しかし、やはり夢にはかなわない、根が楽天的だから仕方がなからう。

分子とその集団をベースに、新しいエレクトロニクス、光エレクトロニクス素子、デバイスを目指して、その基礎物性の研究、新しい動作原理の考案等、やりたい事が山積みで、当分楽しみは続きそうである。

米国出張中に原稿のメ切りがせまってきたため、ロスアンゼルス発のJALの中で原稿を書いているので、字は乱れ、文章も乱れている。印刷されれば字の乱れは消えても、文章の乱れ、話のまとまりのなさはそのままであろうと思われるので、お断りしておきたい。

参 考 文 献

- 1) 吉野勝美, 導電性高分子の基礎と応用(アイピーシー出版, 1988)

- 2) K.Yoshino, S.Harada, J.Kyokane and Y. Inuishi; J.Phys.D;Appl. Phys.12 (1979) 1535
- 3) K.Yoshino, S.Nakajima, and R.Sugimoto; Jpn. J.Appl. Phys. 26 (1987) L1038.
- 4) K.Yoshino, S.Nakajima and R.Sugimoto; Polym. Commun.28 (1987) 309.
- 5) 吉野, 中島, 杉本; 応用物理 56 (1987) 942.
- 6) K.Yoshino, S.Nakajima and R.Sugimoto; J.Appl. Phys. 26 (1987) L137.
- 7) K.Yoshino, S.Nakajima, H.B.Gu and R. Sugimoto; J.Appl. Phys.26(1987)L2046.
- 8) K.Yoshino, S.Nakajima, D.H.Park and R. Sugimoto; Jpn. J.Appl.Phys.29(1988) L454.
- 9) K.Yoshino, S.Nakajima, D.H.Park and R.Sugimoto; Jpn. J.Appl. Phys.27(1988) L716.
- 10) K.Yoshino, M.Onoda and R.Sugimoto; Jpn. J.Appl. Phys. Submitted
- 11) K.Yoshino, M.Onoda and R.Sugimoto; Jpn. J.Appl. Phys. Submitted.
- 12) K.Yoshino; IEEE Trans. EL-15 (1980) 1 186.
- 13) 吉野勝美; 高速液晶技術 (シーエムシー, 1986).
- 14) K.Yoshino, S.Kishio, M.Ozaki, T.Sakurai, N.Mikami and R.Higuchi; Jpn.J.Appl.Phys. 25 (1986) L976.
- 15) 吉野勝美; 固体物理 23 (1988) No 7.
- 16) K.Yoshino and M.Ozaki; Jpn. J.Appl. Phys. 23 (1984) L385.

