

Material Matters™

Vol. 4, No. 3

ALDRICH
Chemistry

有機および分子エレクトロニクス Organic and Molecular Electronics



Innovation in full bloom

シリルエチン置換
ペンタセン
(TIPSペンタセン)

次世代エレクトロニクス
向け自己組織化
ナノ誘電体

ポリトリアリルアミン
半導体

有機半導体レーザー材料

単一分子エレクトロニクスと
自己組織化

SIGMA-ALDRICH®

はじめに

2009年の第3号となる本号では、有機および分子エレクトロニクスを特集します。基礎と応用の両方の面で優れた性能と可能性を持つ、さまざまな革新的技術をご紹介します。

「分子エレクトロニクス」(モレトロニクス (moletronics) と呼ばれることもあります) という用語は、主に材料科学、化学、および物理学の側面から捉えた学際的分野を指します。それぞれの分野における知識なしに、電子デバイスにおける能動素子(スイッチング、センシング)、または受動素子(電流整流器、抵抗ワイヤ)として利用可能な、鍵となる重要な分子を創り出すことはできません。従来のエレクトロニクス(トップダウン技術)では、現実的に、既に微細化の限界にさしかかりつつあります。しかし、モレトロニクス(ボトムアップ戦略)は、Mooreの法則に沿った、集積回路における配線密度と処理速度の向上をけん引してきた小型化の流れを劇的に延命できる可能性を秘めています。過去20年間における分子エレクトロニクスの注目すべき成長は、表面の修飾方法と界面での結合性に関する合成手法の発展と、それと共に開発・発展してきた走査プローブ技術に支えられています。たとえば、わずか1つの分子しか持たない電極における測定のようなナノスケールでの操作と測定が可能となりました。

同様に、有機エレクトロニクスの研究も急速な発展を遂げています。電子回路とデバイスをシリコン基板ではなくプラスチック基板上に作るという概念により、コスト、重量、耐久性といった点が改善されることで先端技術のより幅広い普及が期待されます。こうした利点によって、この分野に関する低分子および高分子化合物の世界的な開発が加速しています。半導体、導体、および発光体としての機能を有するこれら材料には、スマートウィンドウ、電子ペーパー、プリンテッドエレクトロニクス用インク、低価格フレキシブル太陽電池、レーザーなどの無数の応用が見つかっています。

本号は、John Anthony 教授(ケンタッキー大学)と3M社による溶解性TIPS(トリイソプロピルシリル)ペンタセンの合成と特性、およびそのデバイス性能を解説した論文で始まります。次に、Tobin Marks 教授(ノースウェスタン大学)とAntonio Facchetti 博士(Polyera社)が次世代エレクトロニクス向け自己組織化ナノ誘電体(SAND: self-assembled nanodielectrics)を取り上げ、新規半導体材料と酸化インジウムスズ(ITO)基板を使用した有機薄膜トランジスタ(TFT)の作製と性能について検証します。Iain McCulloch 教授とMartin Heeney 教授(インペリアルカレッジ、ロンドン)は、溶液処理可能なポリトリアリルアミン(PTAA)半導体を使用して作製した、有機電界効果トランジスタ(OFET)デバイスに関する報告を行います。そして、新規有機半導体レーザー材料の特性を安達千波矢教授と中野谷一博士(九州大学)に解説していただきます。極めて低い発振閾値を示すこの革新的材料によって、発光およびOFETの効率を向上させることが可能です。最後に、電極との効果的な接合点を持つ単一の導電性分子が結合したナノギャップの自己組織化による作製法の概要について、Thomas Bjørnholm 教授(コペンハーゲン大学、デンマーク)に紹介していただきます。

Material Matters™では、各記事の後に有機および分子エレクトロニクス材料研究に役立つ弊社製品の紹介が掲載されています。材料科学研究用の材料をお探しであれば、sigma-aldrich.com/ms-jpをご覧ください。**Material Matters™**に関するご意見やご質問、製品のご提案については sialjpts@sial.com までご連絡ください。



Kaushik Patel, Ph.D.
Materials Science Initiative
Sigma-Aldrich Corporation

Material Matters™

Vol. 4 No. 3

目次

有機および分子エレクトロニクス

はじめに	2
表紙について	2
"Your Materials Matter."	3
シリルエチン置換ペンタセン	4
次世代エレクトロニクス向け 自己組織化ナノ誘電体	10
ポリトリアリルアミン半導体	16
有機半導体レーザー材料	20
単分子エレクトロニクスと 自己組織化	26

容量と価格は
sigma-aldrich.com/japan
をご覧ください

表紙について

有機および分子エレクトロニクスの研究では、デバイスにおける分子のバルク性能を理解するのか、もしくは2つの電極に結合した単一分子の測定が可能なナノギャップを作り出すのに関わらず、ナノスケール領域の探求が必要です。デバイスの例には、太陽からの光子を集めることができる低コストのフレキシブル有機太陽電池があります。表紙には、この分野のデバイスと材料に関連するイメージを表現した斬新なグラフィックスを採用しました。「分子の花」の花びらには、本号に記載された有機および分子エレクトロニクスに関するトピックのイメージが映り込まれています。エレクトロルミネセンスの様子は有機レーザー色素によるもの(20ページ参照)で、有機半導体レーザーは有機ELデバイスとも密接な関係を持っています。一方、TIPSペンタセンの高度な配向成長を右上の葉に示しました。また、吸着を防ぐ自己組織化単分子層の作製に用いられる(11-Mercaptoundecyl) hexa(ethylene glycol) monomethyl etherの分子構造を花の左手に、一番左には、ナノギャップ電極の2つの金ナノロッド間に結合した有機分子を示しました。花の上の小さな蜂ロボット(RoboBee!)のこともお忘れなく。

本カタログに掲載の製品及び情報は2009年12月現在の内容であり、収載の品目、製品情報等は予告なく変更される場合がございます。予めご了承ください。製品のご注文に際し、価格、在庫の確認は裏表紙に記載の弊社カスタマーサービスまでお問合せください。なお、日本Webサイト(sigma-aldrich.com/japan)の製品検索でも日本円と在庫状況をご確認いただけます。

"Your Materials Matter."



Joe Porwoll

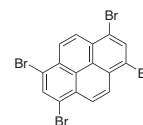
Joe Porwoll, President
Aldrich Chemical Co., Inc.

材料科学研究に有用な化合物の情報を募集しております。「こんな物質を探している」、「こんな製品があればいいのに」といったご意見がございましたら、sialjpts@sial.comまでご連絡ください。

東京大学生産技術研究所の荒木孝二教授から、より大きな、発光性の材料を合成するためのビルディングブロックとして、1,3,6,8-テトラブロモピレン（Aldrich 製品番号 717274）の製品化のご提案がありました。可視領域で発光する分子は、有機 EL (OLED) に有用である可能性があります^{1,2}。たとえば、この出発物質から鈴木カップリングなどの高効率合成法を用いて、ピレンをコアとする構造を持つさまざまな分子の合成に使用され、0.9 という高い量子効率を示す青色発光材料³が得られています。

1,3,6,8-Tetrabromopyrene

[128-63-2] C₁₆H₆Br₄ FW 517.83



Synthetic building block for the creation of blue to green OLED emitters

717274-5G

References:

- (1) a) Andrade, B. W.; Forrest, S. R. *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1585-1595; b) Aziz, H.; Popovic, Z. D. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4522-4532.
- (2) Xia, R.; Lai, W.-Y.; Levermore, P. A.; Huang, W.; Bradley, D. D. C. *Adv. Funct. Mat.* **2009**, 19, 2844-2850.
- (3) Sagara, Y.; Mutai, T.; Yoshikawa, I.; Araki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1520-1521.

本号で特集する有機および分子エレクトロニクス製品

材料カテゴリー	内容	Page
ペンタセン	TIPSペンタセンおよびペンタセン	7
可溶性ペンタセン前駆体	ペンタセン合成用の溶液処理可能な前駆体化合物	7
フラーレン材料	「Small Gapフラーレン」を含む、高純度フラーレンとフラーレン誘導体	8
低分子半導体	n型およびp型低分子半導体	13
誘電材料	有機薄膜トランジスタ(OTFT)のゲート絶縁体(誘電体)用の高分子化合物とキャッピング材料	15
電子デバイス用基板	酸化インジウムスズ/酸化インジウム透明導電性ガラス・PETシート	15
高分子半導体	代表的なn型およびp型高分子半導体	17
新規合成中間体	臭化物およびボロン酸エステルなどの合成中間体化合物	18
昇華精製グレード材料	高純度有機化合物と有機金属錯体およびそれぞれの分光特性	23
導電性材料	PEDOT/PSSをはじめとする各種導電性化合物	24
有機EL用材料	ドーパント、りん光材料、および電子輸送層材料	25
自己組織化材料	単官能性、二官能性、および保護チオール化合物	28
金ナノ構造	金ナノ粒子、未修飾/修飾金ナノロッド、触媒金ナノロッド、および金ナノワイヤ	30
金ナノ粒子前駆体	金ナノ構造材料の合成に用いられる前駆体化合物	31

バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

シリルエチン置換ペンタセン



John E. Anthony*

Department of Chemistry, University of Kentucky,
Lexington, KY

Dennis E. Vogel, Scott M. Schnobrich, Robert S.
Clough, James C. Novack & David Redinger

Corporate Research Laboratories, 3M Center,
St Paul, MN

*E-Mail: anthony@uky.edu

はじめに

電界効果トランジスタ (FET: field-effect transistor) に有機半導体を利用する研究が本格的に始められたのは、蒸着低分子半導体による初期の興味深い結果²が報告された後の、1990年代中ごろ¹からです。低コストな製造法の研究によって高分子半導体が飛躍的に進歩したことで、性能はやや低いものの、より簡便な製造法が開発されました³。最近では、溶解性低分子化合物を使用した利便性の高い低コストの溶液プロセス技術によって、蒸着法と同程度の高性能デバイスを作製することができます⁴。最も初期の溶解性低分子化合物による方法では、ペンタセンやオリゴチオフェンなどの高性能発色団の可逆的溶解⁵を用いていましたが、現在は、直線的に縮合した発色団に置換基を導入することによる化学的修飾と機能化に基づいています。この置換基による立体相互作用と π スタッキング相互作用の両方の作用によって自己組織化し、これらの化合物は強い分子間電子結合を持つ配列を形成します⁶。このように高度に設計された材料によって、簡単な溶液プロセスで高い堅牢性を持つ電子デバイスを作製することができます。さらに、これらの材料が持つ強い自己組織化の性質により、極めて広い範囲で結晶規則性を持つ均一なドメインを形成することができるため、低分子化合物の蒸着法によるデバイス性能に匹敵するか、場合によってはそれを超える性能を持つ電界効果トランジスタデバイスを得ることができます。

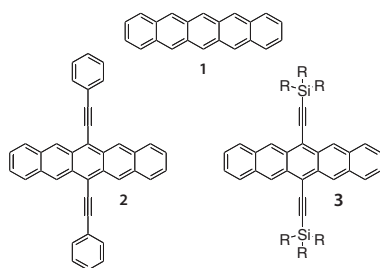
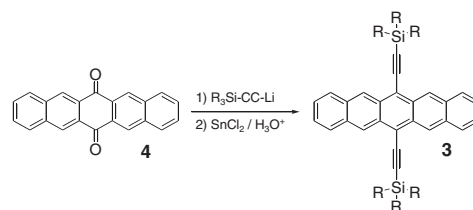


図 1. ペンタセン (1)、フェニルエチニルペンタセン (2)、およびシリルエチニルペンタセン (3)。

直線的に縮合した化合物の中では、ペンタセン (1、Aldrich 製品番号 698423) がおそらく最も詳しく研究された化合物であり、有機半導体の「ベンチマーク」化合物と見なされています⁷。またその安定性と溶解性を向上させるために、この発色団についてのさまざまな化学修飾研究が行われています⁸。特に、最も用途が広いペンタセン置換基として、トリアルキルシリルアルキンがあります。シリルエチンによる置換によって、用途固有のニーズに合わせた溶解性の調整や電子特性に合わせた自己組織化の調整が可能となり、非常に優れたデバイス性能を持つ半導体を作製することが可能です。

合成

エチン置換ペンタセンは、フェニルエチニル誘導体 (2) が化学発光系における赤色エミッタ⁹としての利用が検討された 1960 年代から一般に知られています。これらの化合物は通常溶解性が低いにもかかわらず、最近、あるフェニルエチン誘導体を用いたトップコンタクトデバイスで妥当な移動度が得られました¹⁰。より多用途に使用できるのはトリアルキルシリルエチニル誘導体です¹¹。この化合物の合成 (スキーム 1) は、フェニルエチン誘導体の場合と基本的に同じ方法で行います。つまり、市販されているペンタセンキノン (4、Aldrich 製品番号 246883) にアルキンアニオンを加えた後、HI (Aldrich 製品番号 210013)、または SnCl_2 (Aldrich 製品番号 452335) を使用して脱酸素化します^{12,13}。ペンタセン構造単位が強い電子吸引基を含む場合には、KI (Aldrich 製品番号 60399) と NaH_2PO_2 (Aldrich 製品番号 58282) を含んだ酢酸溶液で処理することで好ましい結果が得られることが、最近明らかになっています¹⁴。電子デバイスで利用するには合成した化合物の純度が非常に重要で、微量の不純物があるだけでも膜の結晶性と材料の安定性が低下し、電子的な性能が劣化します¹⁵。多くの場合、この分子の高い非極性と特有の不純物によって副生成物の分離にしばしば問題が生じるため、合成が成功するかどうかは出発原料の純度に大きく依存します。



スキーム 1. エチニルペンタセンの合成

結晶充填構造

膜の電子特性は個々の分子の結晶配置に影響されるため、溶解性ペンタセンの結晶性膜の形成は非常に重要な意味を持ち、分子の最密充填配置によってアモルファス膜と比較して大幅に安定性が改善します¹⁶。シリルエチン置換ペンタセンの結晶充填構造は、シリコンに結合したアルキル置換基を変化させることで容易に調節できます¹¹。いくつかの結晶構造の例を図 2 に示します (*tert*-ブチルジメチルシリル (3a)、トリエチルシリル (3b)、トリイソプロピルシリル (3c)、およびトリス(トリメチルシリル)シリル (3d) 誘導体)。このように、一次元カラム構造、一次元 slipped-stack 構造、二次元積層構造、および純粋な edge-to-face 構造 (一つの分子面が他の分子の側面に向いた構造) と、さまざまな結晶構造をとることが分かります。

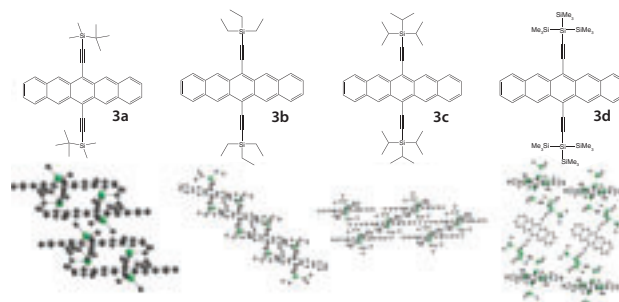


図 2. 代表的なシリルエチンペンタセン誘導体とその結晶充填構造

物質固有の特性

平面デバイス（FET など）に関して、我々は二次元 π スタッキング相互作用を持つ材料を用いることで最も均一な膜が得られ、最高のデバイス性能を発揮できることを見出しています。中でも、6,13-ビス(トリイソプロピルシリルエチニル)ペンタセン誘導体（TIPS ペンタセン **3c**（Aldrich 製品番号 **716006**））は、有機エレクトロニクス用途への展開で大きな成功を収めた化合物であり、最も精力的に研究されている溶解性ペンタセンです。さまざまなシリルエチン置換ペンタセン化合物のバンド構造計算で、伝導帯と価電子帯のいずれも大きなエネルギーバンド分散を示しており、高いホール移動度および電子移動度を持つ可能性が非常に高いと予想されています¹⁷。実際に、TIPS ペンタセン（**3c**）とトリエチルシリル誘導体（**3b**）の単結晶を使用した光学ポンプ-テラヘルツプローブ測定において、いずれの材料も非置換ペンタセンと同程度の移動度を示したことによって確認されています¹⁸。

OFET

この化合物群のデバイスへの応用は、ボトムコンタクト構造のトランジスタにおける一連のシリルエチン修飾ペンタセン蒸着膜の分析とともに、2003 年に初めて報告されています^{19,20}。これらの研究で得られた重要な知見は、適切な結晶性膜を得るために、蒸着中のデバイス基板を 85℃ 以上に加熱する必要があるということです。単結晶を使用して行った光学測定とは対照的に、薄膜の測定では 1 次元（1-D）と 2 次元（2-D）に π スタッキングした材料の間で大きな性能差があり、2-D 積層化合物（**3c**、 $\mu_{FET} = 0.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ）が各種 1-D 積層化合物（**3b**、 $\mu_{FET} = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ など）を大幅に上回る性能を示しました。このような差異はおそらく膜の形態の違いによるものです。つまり、TIPS 化合物（**3c**）は基板上で太い針状または平面状に成長しましたが、一方の TES 誘導体（**3b**）は細い針状に成長し、かつ基板をわずかに被覆しただけでした。続いて行われた溶液プロセスによる薄膜の研究では、溶媒の蒸発速度が遅いために結晶化中にペンタセンの自己組織化が進み、TIPS ペンタセンを用いた FET デバイスの性能に大幅な改善が見られました。たとえば、トルエンからキャストした膜では $1.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ものホール移動度が観測されています²¹。高品質膜と安定したデバイス性能を得るには、キャスト溶媒を慎重に選ぶことが非常に重要です²²。

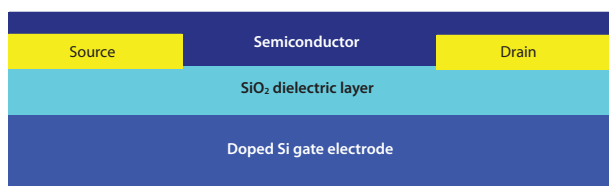


図3. ソースとドレインの上に半導体が蒸着された、ボトムコンタクト型デバイスの断面図

異方性

シリルエチン置換ペンタセンの持つ高い溶解性と、特定の表面上で配向性の高い微結晶を生成する性質によって多くのプロセス方法を用いることが可能であるため、材料固有の輸送特性に関する情報を得ることが可能になります。傾斜した基板上²³ または一定方向に向いた不活性キャリアガスフローの下²⁴ において、ソース-ドレイン電極に対してさまざまな角度で結晶成長させた薄膜では、電極を横切る結晶成長の方向によって移動度が1桁変化することが示されました。4つの電極を持つトランジスタに規則性の高い膜を「hollow-pen approach」によって成膜した場合にも、類似した異方性値が得られています²⁵。このように、膜形態の制御は、これらペンタセン膜における各デバイス間の性能のばらつきを最小化する上で非常に重要です。

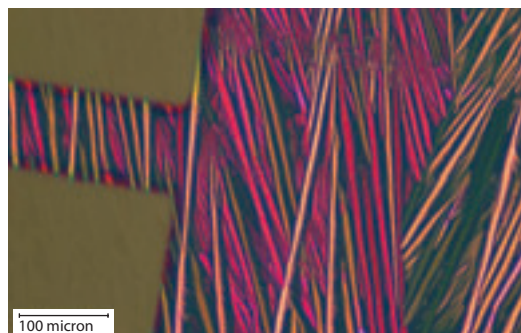


図4. TIPS ペンタセン（**3c**）を用いて製造したデバイス。半導体化合物が著しい配向成長を示すことがわかります。

回路

TIPS ペンタセンの無配向膜にみられる結晶成長の大きな異方性にもかかわらず、この材料を使用して多くの複雑な回路が作製されています。初期のアプローチでは、TIPS ペンタセンの真空蒸着膜（代表的な FET 移動度： $0.002 \sim 0.05 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ）を、パターン形成済みの $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Au}$ 基板上に堆積することで、 -10 V の駆動電圧で 5.5 の増幅率を持つインバータが作製されました²⁶。また、NAND および NOR 論理ゲートのような単純な回路も作製されています。湿式蒸着 TIPS ペンタセンを使用したより最近の研究では、 $0.2 \sim 0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の範囲の平均 FET 移動度が得られ、3.5 の増幅率を持つインバータが作製されました²⁷。このインバータから作製された 7 段リング発振器から、わずか -5 V の動作電圧で 10 kHz を超える発振周波数が得られました。

ブレンド

低分子半導体の膜形成特性を改善するために、TIPS ペンタセンなどの分子を絶縁性または半導体ポリマーと混合する方法が有力となっています²⁸。高分子マトリックスによって、スピニングキャストした膜から溶媒の失われる速度が大幅に遅くなるため、低分子が凝集してより大きなグレインに結晶化するようになります（図5）。

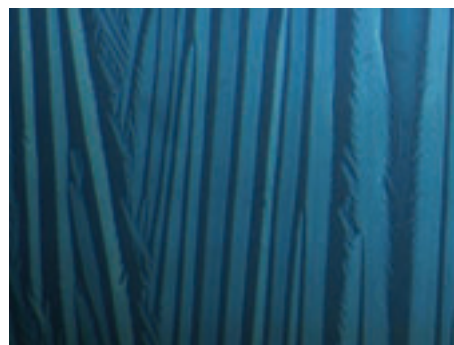


図5. ディップコートにより成膜した高分子/TIPS ペンタセン混合薄膜の顕微鏡写真。TIPS ペンタセン結晶の形態は、非混合膜（図4）で見られるものと類似している点に注目。

この方法により、高性能低分子化合物の優れた電子特性と共に、可溶性高分子材料のプロセス特性を利用することができ、最近では、ポリ(α -メチルスチレン)/TIPS ペンタセン混合物のスピニングキャスト膜から $0.54 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ もの高い移動度が得られています²⁹。これらの膜を詳細に分析した結果、非常に高分子量のポリマーを使用した場合、TIPS ペンタセンはシリカ誘電体との界面側へ選択的に分離していることが明らかになっています。一方、TIPS ペンタセンとポリ(トリアルルアミン)半導体ポリマーを混合した場合は、TIPS ペンタセンはむしろポリマー層の上側の界面側（空気側）に分離しました³⁰。この場合、トップゲート構造のスピニングキャスト膜は $1.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という高い飽和移動度を示し、デバイスは優れた均一性と安定性を示します。

インクジェット印刷

インクジェット印刷は、有機エレクトロニクス分野の各種応用において有機半導体膜を蒸着するための最先端技術として注目されています³¹。シリルエチン置換ペンタセンの印刷法による成膜に関する初期の研究では、溶媒化合物を慎重に選択する必要があり、ソースおよびドレイン電極を通常用いられない同心円状に配置しなくてはなりません。これらの条件において測定した場合、チャネル幅を微結晶により被覆された実際のチャネル領域部分に補正すると、 $0.12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という高い平均有効移動度が達成されました³²。2007 年の終わりには、活性層に TIPS ペンタセンを使用した、すべてインクジェット印刷によって作製された電気泳動ディスプレイが実現しました³³。チャネル長の短いデバイスを利用すると $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える移動度が達成できる可能性があり、76 dpi の 10.5 インチディスプレイ用バックプレーンを製造できるようになります。我々は、ボトムゲート、ボトムコンタクト型デバイスを使用し、ポリスチレンを混合した TIPS ペンタセンインクで作製した、すべてがインクジェット印刷された TFT (チャネル長 = $125 \mu\text{m}$) で $0.194 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という平均移動度を達成しました (図 6)。

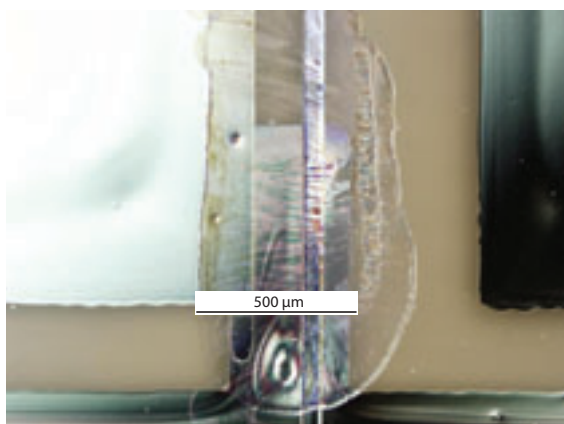


図 6. インクジェット印刷により作製された TIPS ペンタセンを用いたトランジスタ

電極と導電体は、Ag ナノ粒子を印刷、焼結することで作製しました。デバイスは、 10^5 のオン/オフ電流比、 0.148 V の平均しきい値電圧、および 1.293 V/dec のサブスレッショルド係数 (subthreshold slope) を示しました。すべてがインクジェット印刷されたバックプレーンによって駆動する電気泳動ディスプレイを図 7 に示します。

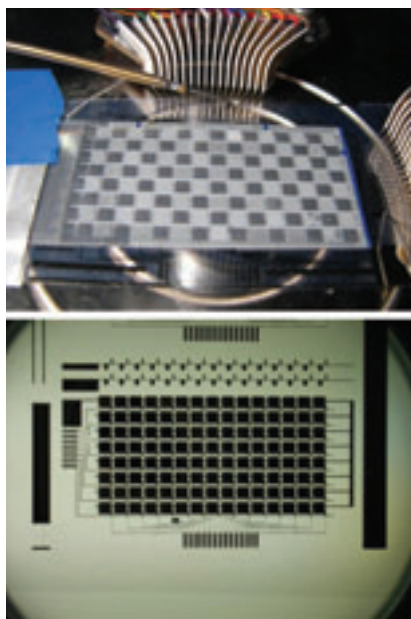


図 7. TIPS ペンタセンを用いた、すべてがインクジェット印刷されたバックプレーン (上) と、そのバックプレーンを使用して作製した電気泳動ディスプレイ (下)。

その他の利用方法

TIPS ペンタセンには、シングルヘテロ接合太陽電池 (図 8) におけるドナーとしての用途も見つかっています。溶液プロセスで成膜された TIPS ペンタセンと、アクセプターとして真空蒸着された C_{60} (Aldrich 製品番号 572500) をペアで用いることで、 0.52% の効率を持つ太陽電池になります³⁴。あるいは、TIPS ペンタセンと C_{60} を使用して、すべてが真空蒸着されたシングルヘテロ接合セルから、効率が 0.42% の太陽電池が得られています³⁵。ジオキソールで修飾した誘導体 (5) は、これらの真空蒸着デバイスにおいていくらか優れた性能を示し、最大 0.74% の効率が得られます。フラーレンベースのバルクヘテロ接合デバイスは、フラーレンとペンタセンが急激に反応するためにペンタセン誘導体を使用して作ることはできません³⁶。誘導体 (5) は強い蛍光性を持つ化合物であり、 3.3% の外部量子効率を示す赤色有機発光ダイオードの作製にも使用されます³⁷。

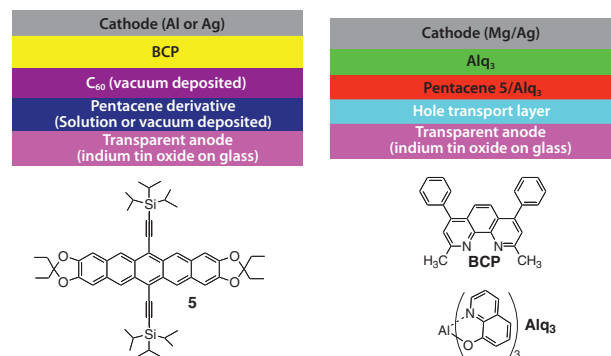


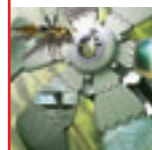
図 8. 上: シングルヘテロ接合有機太陽電池 (左) と発光ダイオード (右) の代表的な構造。下: ジオキソール誘導体化合物 (5)。

結論

可溶性半導体は、先端テクノロジーにおいて重要な役割をまさに果たそうとしています。シリルエチン置換ペンタセンの構造的な多様性により、鍵となるペンタセン発色団の電子的、構造的、および膜形成特性の調節が可能になりました。そして、有機材料に本質的に備わった半導体特性に関する研究と、高性能有機半導体により実現可能になるデバイスの開発の両方を可能にする材料を手に入れることができました。これら材料の合成方法が単純であることと相まって、その可能性は無限とも言えます。

References:

- (1) Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. L. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99.
- (2) Murphy, A. R.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1066.
- (3) Facchetti, A. *Materials Today* **2007**, *10*, 28.
- (4) Mas-Torrent, M.; Rovira, C. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 827.
- (5) For example, see Herwig, P. T.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 480 and Murphy, A. R.; Fréchet, J. M. J.; Chang, P.; Lee, J.; Subramanian, V. J. *Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1596.
- (6) Anthony, J. E. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028.
- (7) Dimitrakopoulos, C. D.; Mascaro, D. J. *IBM J. Res. Dev.* **2001**, *45*, 11.
- (8) For a review of functionalized pentacene, see Anthony, J. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452.
- (9) Mauding, D. R.; Roberts, B. G. J. *Org. Chem.* **1969**, *34*, 1734.
- (10) Li, Y.; Wu, Y.; Liu, P.; Prostran, Z.; Gardner, S.; Ong, B. S. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 418.
- (11) Anthony, J. E.; Eaton, D. L.; Parkin, S. R. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 15.
- (12) Rio, G. *Ann. Chim.* **1954**, *9*, 187.
- (13) Ried, W.; Donner, W.; Schlegelmilch, W. *Ber.* **1961**, *94*, 1051.
- (14) Miao, S.; Smith, M. D.; Bunz, U. H. F. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 757.
- (15) Maliakal, A.; Raghavachari, K.; Katz, H. E.; Chandross, E.; Siegrist, T. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4980.
- (16) Coppo, P.; Yeates, S. G. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 3001.
- (17) Haddon, R. C.; Chi, X.; Itkis, M. E.; Anthony, J. E.; Eaton, D. L.; Siegrist, T.; Mattheus, C. C.; Palstra, T. T. M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8288 and Troisi, A.; Orlandi, G.; Anthony, J. E. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5024.
- (18) Ostroverkhova, O.; Cooke, D. G.; Scherbyna, S.; Egerton, R. F.; Hegmann, F. A.; Tykewinski, R. R.; Anthony, J. E. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 035204.
- (19) Sheraw, C. D.; Jackson, T. N.; Eaton, D. L.; Anthony, J. E. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 2009.
- (20) Ostroverkhova, O.; Shcherbyna, S.; Cooke, D. G.; Egerton, R. F.; Hegmann, F. A.; Tykewinski, R. R.; Parkin, S. R.; Anthony, J. E. *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 033701.
- (21) Park, S. K.; Jackson, T. N.; Anthony, J. E.; Mourey, D. A. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 063514.
- (22) Kim, C. S.; Lee, S.; Gomez, E. D.; Anthony, J. E.; Loo, Y.-L. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 103302.
- (23) Lee, W. H.; Lim, D. H.; Jang, Y.; Cho, J. H.; Kim, Y. H.; Han, J. I.; Cho, K. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 132106.
- (24) Chen, J.; Tee, C. K.; Shtein, M.; Martin, D. C.; Anthony, J. E. *Org. Electron.* **2009**, *10*, 696.
- (25) Headrick, R. L.; Wo, S.; Sansoz, F.; Anthony, J. E. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 063302.
- (26) Park, J. G.; Vasic, R.; Brooks, J. S.; Anthony, J. E. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 044511.
- (27) Park, S. K.; Anthony, J. E.; Jackson, T. N. *IEEE Electron Dev. Lett.* **2007**, *28*, 877.
- (28) Hamilton, R.; Smith, J.; Ogier, S.; Heeney, M.; Anthony, J. E.; McCulloch, I.; Veres, J.; Bradley, D. D. C.; Anthopoulos, T. D. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1166.
- (29) Kang, J.; Shin, N.; Jang, D. Y.; Prabhu, V. M.; Yoon, D. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12273 and Ohe, T.; Kuribayashi, M.; Yasuda, R.; Tsuboi, A.; Nomoto, K.; Satori, K.; Itabashi, M.; Kasahara, J. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 053303.
- (30) Hamilton, R.; Smith, J.; Ogier, S.; Heeney, M.; Anthony, J. E.; McCulloch, I.; Veres, J.; Bradley, D. D. C.; Anthopoulos, T. D. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1166.
- (31) *Printed Organic and Molecular Electronics* (Eds.: D. Gamota, P. Brazis, K. Kalyanasundaram, J. Zhang), Springer, Berlin, **2005**.
- (32) Lim, J. A.; Lee, W. H.; Lee, H. S.; Lee, J. H.; Park, Y. D.; Cho, K. *Adv. Func. Mater.* **2008**, *18*, 229.
- (33) Okubo, T.; Kokubo, Y.; Hatta, K.; Matsubara, R.; Ishizaki, M.; Ugajin, Y.; Sekine, N.; Kawashima, N.; Fukuda, T.; Nomoto, A.; Ohe, T.; Kobayashi, N.; Nomoto, K.; Kasahara, J. Proceedings of the 14th International Display Workshop (IDW'07) **2007**, 2, AMD5-4L, 463.
- (34) Lloyd, M. T.; Mayer, A. C.; Tayi, A. S.; Bowen, A. M.; Kasen, T. G.; Herman, D. J.; Mourey, D. A.; Anthony, J. E.; Malliaras, G. G. *Org. Electron.* **2006**, *7*, 243.
- (35) Pallilis, L. C.; Lane, P. A.; Kushto, G. P.; Purushothaman, B.; Anthony, J. E.; Kafafi, Z. H. *Org. Electron.* **2008**, *9*, 747.
- (36) Miller, G. P.; Briggs, J.; Mack, J.; Lord, P. A.; Olmstead, M. M.; Balch, A. L. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4199.
- (37) Wolak, M. A.; Delcamp, J.; Landis, C. A.; Lane, P. A.; Anthony, J.; Kafafi, Z. *Adv. Func. Mater.* **2006**, *16*, 1943.



シリルエチン置換ペンタセン

ペンタセン

昇華精製グレード化合物は 23 ページをご覧ください。

Name	Structure	Solubility	Cat. No.
6,13-Bis(trisopropylsilyl)ethynyl pentacene		organic solvents, soluble, (lit)	716006-250MG 716006-1G
Pentacene, ≥99.995% trace metals basis		organic solvents, low solubility, (lit)	698423-500MG
Pentacene, ≥99.9% trace metals basis			684848-1G
Pentacene			P1802-100MG P1802-1G P1802-5G

TIPS Pentacene is a product of 3M.

可溶性ペンタセン前駆体

詳しくは sigma-aldrich.com/organicelectronics-jp をご覧ください。

Name	Structure	Solubility	Cat. No.
Pentacene- <i>N</i> -sulfinyl- <i>tert</i> -butylcarbamate, 99% (HPLC)		ethanol 1 mg/mL, slightly soluble tetrahydrofuran 1 mg/mL, soluble methanol 1 mg/mL, slightly soluble isopropanol 1 mg/mL, slightly soluble	699306-100MG 699306-500MG
13,6- <i>N</i> -Sulfinylacetamidopentacene (NSFAAP), 97%		dioxane, soluble methylene chloride, soluble tetrahydrofuran, soluble	666025-100MG 666025-500MG
6,13-Dihydro-6,13-methanopentacene-15-one (DMP), 97%		chloroform ~0.7 mg/mL, slightly soluble toluene ~0.7 mg/mL, slightly soluble	688045-100MG 688045-500MG

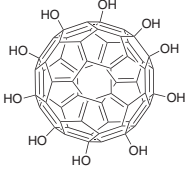
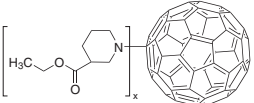
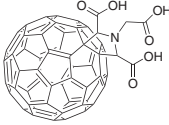
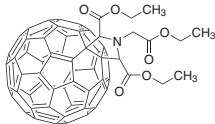
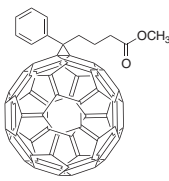
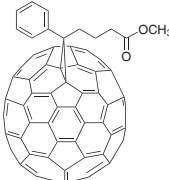
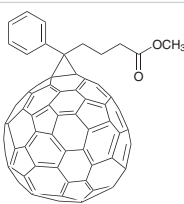
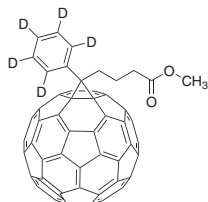
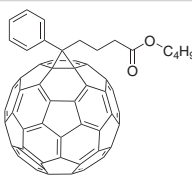
バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcpj@sial.com

フラーレン材料

フラーレン化合物の最新リストは sigma-aldrich.com/nano-jp をご覧ください。

PCBMおよびSmall Gapフラーレンとその誘導体

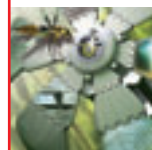
Name	Structure	Solubility	Cat. No.
Small gap fullerenes, ≥98%*		organic solvents, soluble	707503-1G
Polyhydroxy small gap fullerenes, hydrated*		water, pH>9, soluble	707481-100MG
Small gap fullerene-ethyl nipecotate*		organic solvents, soluble toluene, soluble	707473-250MG
C ₆₀ Pyrrolidine tris-acid		water, pH>9, soluble	709085-100MG
C ₆₀ Pyrrolidine tris-acid ethyl ester, 97% (HPLC)		chlorobenzene, soluble toluene, soluble organic solvents, soluble	709093-250MG
[6,6]-Phenyl C ₆₁ butyric acid methyl ester ([60]PCBM), >99.9%		chlorobenzene, soluble toluene, soluble organic solvents, soluble	684457-100MG
[6,6]-Phenyl C ₆₁ butyric acid methyl ester, >99.5%			684449-100MG 684449-500MG
[6,6]-Phenyl C ₆₁ butyric acid methyl ester, >99%			684430-1G
[6,6]-Phenyl C ₇₁ butyric acid methyl ester ([70]PCBM), mixture of isomers, 99%		chlorobenzene, soluble organic solvents, soluble toluene, soluble	684465-100MG 684465-500MG
[6,6]-Phenyl C ₈₅ butyric acid methyl ester ([84]PCBM), mixture of isomers, ≥99%		chlorobenzene, soluble organic solvents, soluble toluene, soluble	684473-100MG
[6,6]-Pentadeuterophenyl C ₆₁ butyric acid methyl ester (d ₅ -PCBM), 99.5%, 99.5 atom % D			684503-100MG
[6,6]-Phenyl-C ₆₁ butyric acid butyl ester (PCBB), >97%			685321-100MG 685321-1G

*Product of TDA Research, Inc. and US Patents 6,517,799, 6,303,016, 6,517,799

Name	Structure	Solubility	Cat. No.
[6,6]-Phenyl C ₆₁ butyric acid octyl ester (PCBO), ≥99%			684481-100MG
[6,6]-Thienyl C ₆₁ butyric acid methyl ester ([6,6]ThPCBM), ≥99%		organic solvents, soluble	688215-100MG
[6,6] Diphenyl C ₆₀ bis(butyric acid methyl ester) (Bis[6,6]PCBM), mixture of isomers, 99.5%		organic solvents, soluble	704326-100MG

その他のフラーレン化合物

Name	Structure	Solubility	Cat. No.
Fullerene-C ₆₀ , 99.9%		organic solvents, soluble	572500-250MG 572500-1G
Fullerene-C ₆₀ , 99.5%			379646-100MG 379646-1G 379646-5G
Fullerene-C ₆₀ , 98%			483036-1G 483036-5G
[5,6]-Fullerene-C ₇₀ , sublimed grade		toluene, soluble benzene, soluble	709476-250MG
[5,6]-Fullerene-C ₇₀ , 99%			482994-100MG 482994-500MG
Fullerene-C ₇₆ , 98%		organic solvents, soluble	482951-5MG
Fullerene-C ₈₄ , 98%		organic solvents, soluble	482986-5MG
N-Methylfulleropyrrolidine (MP-C ₆₀)			668184-100MG
(1,2-Methanofullerene C ₆₀)-61-carboxylic acid			658847-25MG
tert-Butyl (1,2-methanofullerene C ₆₀)-61-carboxylate, 95%			658855-25MG



バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

次世代エレクトロニクス向け 自己組織化ナノ誘電体 (SAND)



Antonio Facchetti
Polyera Corporation, www.polyera.com
E-mail: afacchetti@polyera.com



Tobin J. Marks
Department of Chemistry, Northwestern University, Evanston, IL
E-mail: t-marks@northwestern.edu

はじめに

従来にない新規エレクトロニクス技術によって、既存の半導体およびエレクトロニクス分野に新たな産業がもたらされることが期待されています¹。対象とする分野は広く、「プリント有機／無機」エレクトロニクスと「透明」エレクトロニクスの両方を含んでいます。1つ目の技術は、RF-IDタグ、「スマート」カード、フレキシブル電子ペーパー、アクティブマトリックスディスプレイ向けバックプレーン回路などの極めて安価な電子デバイスを高スループットで製造することを目指しています。2つ目の技術は、透明な回路やモニターなどの「見えない」デバイスを対象にしています。現在利用されているどのエレクトロニクス技術においても、主要なコンポーネントは薄膜トランジスタ (TFT、構造と機能については図1参照)であり、TFT材料の3つの基本コンポーネントは、電極 (ソース、ドレイン、ゲート)、半導体、およびゲート誘電体です。

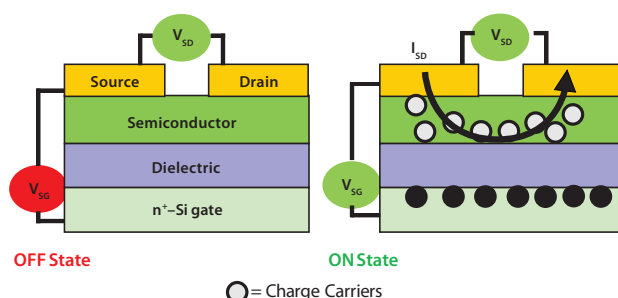


図1. 薄膜トランジスタの構造と動作原理についての模式図。飽和状態での TFT ドレイン電流を記述する基本方程式は、 $I_{SD} = (W/2L) \mu C (V_{SG} - V_T)^2$ (式1)です。ここで、 μ は半導体の電界効果キャリア移動度、 W はチャネル幅、 L はチャネル長、 C は誘電体層の単位面積あたりの静電容量、 V_T はしきい値電圧、 V_{SD} はドレイン電圧、 V_G はゲート電圧です。従来型の Si トランジスタとは対照的に、通常、有機 TFT は蓄積 (accumulation) モードで動作します。このモードでは、ゲート電圧を印加するとチャネル中に移動性電荷キャリアが生成されて、デバイスのスイッチが「オン」になります。半導体の電界効果移動度は、式1に従って $I-V$ データから求められます。デバイス電流、 I_{on} : I_{off} 比、およびサブスレッショルド係数 (subthreshold slope、サブしきい値係数、 S 値。ゲート電極による素子のオンオフ抵抗比であり、ドレイン電流を1桁変化させるのに必要なゲート電圧で、デバイスがオンになる速度に関連) も重要な TFT の性能特性です。

これまでの研究では高い移動度と安定性を持ち、場合によっては印刷可能な透明半導体の探索に重点が置かれていましたが、現在、デバイス性能を最適化するために適切なゲート誘電体を使用する必要があることがはっきりしています。自己組織化ナノ誘電体 (SAND : self-assembled nanodielectrics) は、高い絶縁特性、ナノメートルレベルで調節可能な膜厚、可視領域での光学的透明性、および効率的な溶液処理特性を持つことから、ゲート誘電体として大きな注目を集めています。本論文では、基本的な SAND の構造、機能、および各種半導体との組み合わせによる TFT の作製² についてまとめます。

SAND の化学、作製、および特性

従来の有機／透明 TFT は、ゲート誘電体として 100 ~ 300 nm の厚さの SiO_2 絶縁層を使用して製造されています³。この物質によって、ソース／ドレイン間のチャネル領域とゲート間の漏れ電流を防ぎ、半導体層が正確な電気的性能特性を発揮することが可能になります。 SiO_2 に替わるゲート誘電体の探索は、低コストで TFT を製造し、かつ駆動電圧を大幅に引き下げることを目標に進められています。駆動電圧の低下はつまり、消費電力が低減することでバッテリーによる携帯型電子機器の動作時間が長くなることを意味します。式1(図1の説明文)によれば、低バイアスで駆動させたときの TFT のソース／ドレイン電流 (I_{SD}) を大幅に増加させるには、ゲート誘電体の静電容量 $C = \epsilon_0(k/d)$ を増加させることが必要です。ここで、 k は材料の誘電定数、 d は絶縁体の厚さです。重要な点は、SAND などの代替 TFT ゲート誘電体は、大きな静電容量をもつだけでなく、ゲート漏れ電流が一定の許容範囲 (I_{SD} の 1% 未満) でなければならないことです。SAND 誘電体は一種の自己組織化多層膜であり、固体表面への活性分子前駆体の自発的な吸着によって形成される、規則性をもった分子集合体で構成されています。通常、前駆体の分子種は、一般的有機溶媒から溶液プロセスにより段階的に積層されます。SAND の作製の場合、有機シラン分子 (Alk、Stb、および Cap、図2参照) が使用されます。この自己組織化反応にはヒドロキシル化処理した基板表面が必要で、基板には SiO_2 、 Al_2O_3 および ITO 表面などが用いられます。自己組織化の推進力はシロキサン結合の *in-situ* 形成であり、これによって、前駆体シラン化合物が強固な共役 -Si-O- 結合を介して表面水酸基 (-OH) と結合します。現在、SAND は図2のように分子層を繰り返し積層することで作製されます。

(a) α,ω -二官能性炭化水素鎖 [$\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{SiCl}_3$] (Alk) の自己組織化

二官能性炭化水素の単分子層の各分子が、隣接する分子と架橋することで高精度の段階的な積層が可能になり、鎖間の充填度が向上して欠陥やピンホールが少なくなります。

(b) 高分極性「push-pull」スチルバゾリウム (stilbazolium) 層 (Stb)

自己組織化した配向性 π 電子双極子層は、デバイスがオンになった時 ($V_G \neq 0$) に隣接する半導体チャネル中の電荷キャリアを安定化させます。

(c) オクタクロロトリシロキサンキャッピング層 (Cap)

高度に架橋したガラス状構造のシロキサン高分子を使用したキャッピング／平面化によって、多層構造をさらに強固にすることができます。

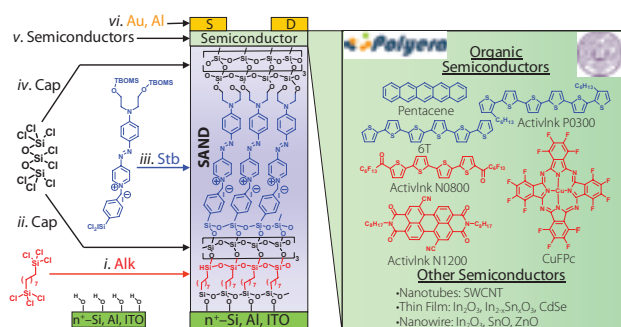


図2. 左：高濃度ドーピングしたSi(100)、Al、またはITO基板／ゲート電極上にタイプIIIの自己組織化ナノ誘電体(SAND)構造(右)が作製された、薄膜トランジスタ(TFT)コンポーネントの概念図。ナノ誘電体層(タイプIIIのSAND構造では厚さ5.5 nm)はステップi. ~ iv.の手順に従って、シラン前駆体 **Alk**, **Stb**, **Cap** (左)を層ごとに溶液から積層させます。OTFTデバイスの作製は、半導体化合物(ステップv.)と最後のソースドレイン電極(ステップvi.)の蒸着により完成します。右：SANDに使用される、いくつかのp型(青)およびn型(赤)有機半導体の構造式(一部はwww.polyera.comで購入可能)と、SANDベースのTFT製造に使用されるその他の半導体化合物。

前駆体のさまざまな組み合わせによって、多様な種類のSAND多層構造を作製(および測定)することができます。最も一般的なSAND構造は、**Alk+Cap**層(タイプI)、**Stb+Cap**層(タイプII)、および**Alk+Cap+Stb+Cap**層(タイプIII)に分類されます。有機半導体を用いたTFTの製造に最もよく使用されるSANDはタイプIII(厚さ約5.5 nm)ですが、無機半導体ベースのTFTに最もよく使用されるのは、タイプIIIの3層構造(タイプIIIx3、厚さ約16 nm)です。SANDのミクロ構造と電気特性は、X線反射率測定、光吸収分光法、光第2高調波測定法、原子間力顕微鏡、および走査電子顕微鏡によって解析されます。SANDは、サイクリックボルタンメトリーとMIS漏れ電流測定(電流密度: 約 $10^{-8} \sim 10^{-5}$ A/cm²)によってピンホールのない優れた絶縁体であることが確認されており、測定された絶縁耐圧は約5 ~ 7 MV cm⁻¹でした。MIS構造での静電容量-電圧(C-V)測定(図3)では、 10^2 Hzでの最大静電容量が $C_i = 400$ (タイプI)、710 (II)、約180 (IIIx3) nF cm⁻²を示しました(絶縁層が膜厚300 nmのSiO₂では約11 nF cm⁻²)。

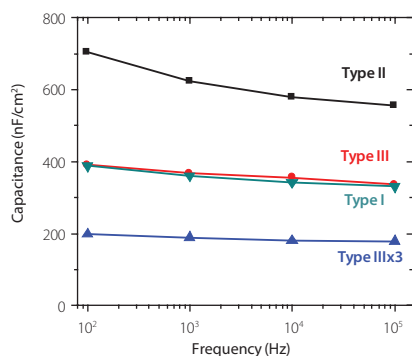


図3. $10^2 \sim 10^5$ Hzの間における蓄積モード(1.0 V)での各SANDナノ誘電体の静電容量の周波数(f)依存性

このように、TFT駆動電圧を大幅に低下させることが可能です。また近年、タイプI ~ IIIを120 ~ 180℃でアニールすると、C-Vヒステリシスの幅とC-V特性の周波数分散性が低下することが分かりました。さらに、SANDタイプIIIx3薄膜は熱安定性が高く、400℃でアニールすると誘電強度の向上や漏れ電流の低減、および静電容量の増加が見られるため、高温処理の必要な無機半導体との集積という、これまでないデバイス作製の可能性が広がると考えられます。

有機半導体-SAND トランジスタ

第1世代のSANDを用いた有機TFTは、ノースウェスタン大学とPolyera社によって見出され・開発された各種有機半導体を使用して、ドーピングされたシリコン基板(ゲート)上に作製されました^{5,6}。初期の研究では、デバイスは半導体層を蒸着またはスピンコーティングによって堆積した後、ソース/ドレインをAu蒸着することで作製しました。しかし、Polyera社での最近の研究では、SAND上への半導体化合物のインクジェット印刷が可能であることが確認されています。用いた半導体は、各種ペンタセン、オリゴチオフェン、ポリチオフェン、金属フルオロシアニン、ペリレンなどです。SAND-有機半導体ベースのデバイスはすべて、極めて低いバイアスで典型的な線形特性と飽和応答特性を持つ、再現性の高いI-V特性を示します。図4に、代表的なp型(Polyera ActivInk P0300)とn型(Polyera ActivInk N1200)の有機半導体を用いた場合のデータを示します。

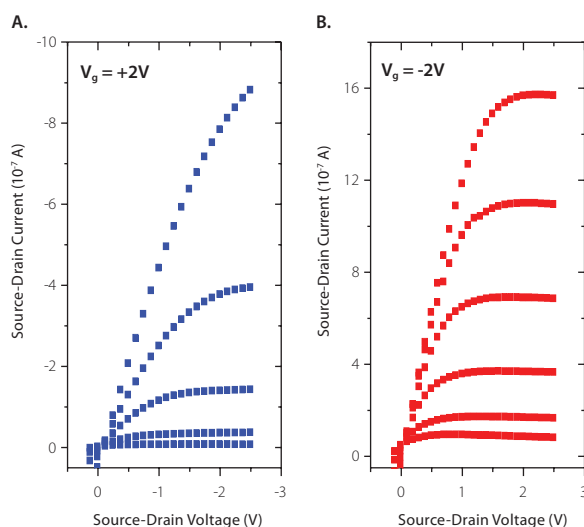


図4. pチャネル(ActivInk P0300)とnチャネル(ActivInk N1200)有機半導体を用いたSANDベース有機トランジスタの、異なるゲート電圧(V_g)での出力特性

これらの結果とはまったく対照的に、一般的に用いられているSiO₂誘電体(厚さ: 300 nm, C_i : 約11 nF/cm²)で作製された比較対照用のデバイスは、同じ電圧範囲内で実用的なソースドレイン電流変調を示しません。これらの有機半導体のキャリア移動度はSi-SiO₂基板上で得られた値と同程度であり、ActivInk P0300とActivInk N1200のいずれでも約0.1 cm²/Vsです。一方、ITOコートしたガラス基板のゲート上に作製されたTFTでもまた同程度に機能するため、優れた誘電性能を得るのにSi/SiO₂酸化物ゲート電極が必要ないことは注目になります。なお、これらのナノ誘電体は、商用化されているITOコートしたプラスチック(Mylar)へのフレキシブルTFTの製造にも用いることができます。ナノ誘電体のフレキシブルプラスチックエレクトロニクスへの応用の可能性が期待されます。

無機半導体-SAND トランジスタと回路

我々は次に、低分子有機化合物以外の半導体と SAND との適合性を詳細に調べました。最初に、タイプ IIIx3 の SAND と半導体として単層カーボンナノチューブ (SWCNT) (Aldrich 製品番号 704113、704121、704148) を用いた場合の親和性を確認しました⁷。SWCNT は、SiO₂/Si ウエハ上に CVD により成長させ、Si-SAND 基板上 (および、比較対照用 Si/SiO₂ 基板上) に直接転写印刷しました (約 10 tubes/ μm^2)。SWCNT-SAND 間は接着性が高いため、リフトオフによる直接フォトリソグラフィでソースおよびドレイン電極をパターンニングできます。こうして作製した TFT では、ヒステリシスと V_T シフトが大幅に減少し、100 nm Si/SiO₂ ゲート誘電体を使用した従来型デバイスと比較して TFT 性能が大幅に改善され、 $\mu_{\text{hole}} =$ 約 5.6 cm²/Vs、 $V_T = 0.2$ V という優れた TFT 移動度と、 $V_G = -1$ V で約 10 nA という低いゲート漏れ電流が確認されました。さらに、(ポリエチレンイミンで被覆した) n 型 SWCNT との親和性も確認され、低ヒステリシス性と $\mu_{\text{electron}} = 4.1$ cm²/Vs、 $V_T = -2$ V の TFT 特性が観測されています。一方、薄膜無機半導体と SAND 誘電体との親和性は、In₂O₃ 薄膜を使用して明らかにするため、高性能、低電圧、かつ完全に透明な TFT を実現することができます⁸。In₂O₃ は可視領域で非常に優れた透過性 (>90%) を持つ、ワイドバンドギャップ (3.6 ~ 3.75 eV) n 型半導体です。デバイスは、In₂O₃ 薄膜をイオンアシスト蒸着法 (IAD) により室温で SAND 誘電体上に直接蒸着し、ソース/ドレインを Au 蒸着することにより作製しました。SAND が、In₂O₃ の蒸着中に *in-situ* のイオン/プラズマ照射に対して安定であったことは注目に値します。こうして作製した SAND をゲートとした In₂O₃-TFT において大幅な性能向上が見られ、 $\mu = 140$ cm²/Vs、界面トラップ密度 $D = 10^{11}$ cm⁻²、 $V_T = 0.0$ V (ヒステリシス特性をほとんど示さない)、オン/オフ比 = 10^5 、サブスレッショルド係数 = 150 mV/decade が得られています。これらの数値は、比較対照のために作製した従来の Si/SiO₂ のゲートを持つデバイスの性能 ($\mu = 10$ cm²/Vs、オン/オフ = 10^5) と比較して優れた値です。さらに、完全に透明な TFT を作製するために、ボトムゲート電極としてガラス/ITO を使用し In₂O₃ のソースおよびドレイン電極を使用した以外は、前述と同じ方法を用いてデバイスを作製しました。この SAND ベースの透明 TFT の性能は、n⁺-Si 基板を用いた場合と本質的に同じですが、サブスレッショルド係数が 90 mV/decade に改善しています。

有機化合物以外の半導体と共に用いられる有用なゲート誘電体としての SAND の多様性は、ZnO、In₂O₃、および SnO ナノワイヤー (NW: Nano Wire) を使用した TFT で詳しい検証がなされています^{9,14}。たとえば、ZnO NW (平均直径 80 nm、平均長さ 5 μm) を 2-プロパノール (Aldrich 製品番号 278475) 中に分散させ、SAND コートした基板に転写することで、ゲート誘電体として SAND IIIx3 を使用した ZnO NW-TFT を作製しました。ソースおよびドレイン Al 電極は電子ビーム蒸着法により蒸着し、フォトリソグラフィでパターン形成しました。SAND 誘電体について、まず MIS デバイス (Al/SAND/Si) における電気的特性が測定され、約 10^{-8} A/cm² の漏れ電流密度が観測されました。このように、SAND はフォトリソグラフィおよび電子ビーム蒸着法との親和性が高いことがわかります。さらに、SAND をゲートとして持つ ZnO NW-TFT では、デバイスオン/オフ比を保ったまま、オン電流が 0.3 μA から 2 μA に増加し、さらに移動度と相互コンダクタンスも増加させながら、駆動電圧は 1.5 V 未満に低下しています (Si/SiO₂ では 1.5 V 以上)。SAND ゲートを持つ ZnO NW-TFT の V_T は -0.4 V、サブスレッショルド係数は 400 mV/decade です。サブスレッショルド係数が大きい要因は一般的に表面のトラップが原因であるため、SAND ベースの ZnO NW-TFT をオゾン照射処理したところ、実際にサブスレッショルド係数は 150 mV/decade に低下しました。さらに、 V_T 値の

低下 (0.2 V) とオン/オフ比の改善 (10^8) も見られました。計算により求めた (筒状のチャンネル形状であることを考慮した) 電子移動度は 196 cm²/Vs ですが、これは、膜厚のある Si/SiO₂ 誘電体上の ZnO NW で測定された 8 ~ 18 cm²/Vs や、比較用に作製した厚さ 70 nm の SiO₂ 誘電体での 54 cm²/Vs をはるかに超えています。TFT 移動度は、NW の直径と長さの変化に応じて、164 ~ 181 cm²/Vs の間で変動します。SAND を用いたエレクトロニクスに顕著な特性の 1 つは、耐放射線性として知られる放射線損傷に対する耐性です。最初に、SAND IIIx3/ZnO-NW-TFT のプロトン (10 MeV H⁺) 放射線耐性が検証されました¹⁰。原子炉中でさまざまな照射および暴露条件に置いた後でも、SAND ゲートを持つ TFT の漏れ電流と V_T がいずれも大幅にシフトすることはありませんでした。現在、SAND ゲートを持つ有機および無機 TFT は、追加の放射線試験のために国際宇宙ステーションに搭載されています。これらの結果が意味することは、H⁺ 照射中に形成されるバルク酸化物トラップ密度と SAND (SAND-ZnO NW 界面) の界面トラップ密度は、同様に照射した従来型の SiO₂ ゲート誘電体での密度よりはるかに小さいということです。一方、低周波ノイズと $I-V$ の温度依存性測定を用いた ZnO NW-TFT の詳細な研究によって、表面/界面状態の特性が明らかになっています¹⁵。SAND を用いたデバイスは、SiO₂ ベースのデバイスより 1/f ノイズ定数が低く、さらに Hooge 定数の比較により、界面トラップ密度は先に述べた SWCNT デバイス ($D =$ 約 10^{12} cm⁻²V⁻¹) の場合と同程度であると考えられます。SiO₂/ZnO-NW-TFT に見られる伝達特性の温度変化や温度に対するしきい値電圧シフトが、対応する SAND ゲートを持つデバイスより大きいことで、SAND/ZnO-NW-TFT が例外的に低い界面トラップと欠陥密度を持つことのさらなる裏づけとなります。

上述したすべての実験結果は、SAND が多くの無機半導体と親和性を持つ堅牢性の高いゲート誘電体であることを示しています。しかし、これらの半導体化合物の蒸着はすべて室温近くで行われたため、SAND はより高い温度でも安定しているのかという疑問が残ります。ごく最近、我々は SAND IIIx3 膜が 400°C で安定であることを実証し、高温での加工処理の可能性を示しました¹¹。具体的には、水溶液における湿式処理で調製した無機半導体と有機誘電体材料を組み合わせる TFT を作製するというもので、溶液プロセスで調製したセレン化カドミウム (CdSe)、In₂O₃、および ITO を半導体層として用いた場合の、SAND ベースの TFT との親和性を検証しました。一例として、化学浴析出法 (CBD: chemical bath deposition) によって SAND IIIx3 ゲート誘電体層上に CdSe 膜を蒸着しました。400°C でアニールした CdSe/SAND ベースの TFT にて最適な条件で作製した場合に、オン/オフ比 = 10^6 、 $V_T = 3.0$ V、およびサブスレッショルド係数 = 0.26 V/decade を達成し、移動度は、同等の構造の SiO₂ ベースのデバイスが約 4 cm²/Vs であるのに対して、約 40 cm²/Vs を示しました。TFT 半導体として酸化インジウム (In₂O₃)¹² と ITO を使用した場合にも、同様に優れた性能が得られました。

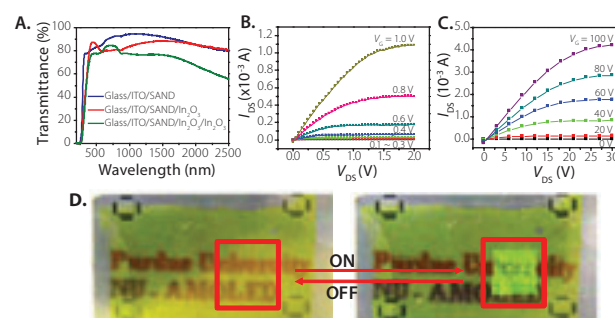


図 5. A. SAND ゲート誘電体と In₂O₃ 薄膜を用いた透明 TFT の作製に使用された多層膜の光学透過率。B.、C. イオンアシスト蒸着法による In₂O₃ 薄膜と SAND (B)、および SiO₂ (C) のトランジスタ出力特性。駆動電圧の差異に注目。D. ナノワイヤーエレクトロニクスに基づく、半透明アクティブマトリックス有機 LED ディスプレイ (次ページにて説明)¹³。

最後の例として、我々は SAND / ナノワイヤーの概念を利用して、ZnO や In_2O_3 のナノワイヤーおよび ITO または AZO (Al-Zn-O) のソース/ドレイン/ゲートを用いた、完全に透明な回路を作製しました¹⁶。この回路を基に、室温で作製したナノワイヤートランジスタ (NWT) エレクトロニクスのみで構成されたスイッチング回路および駆動回路を利用して、アクティブマトリックス有機 EL (AMOLED) ディスプレイの作製¹³を試みました (図 5)。この SAND ベースの In_2O_3 NW-TFT の移動度は約 $160 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、高輝度の画素を駆動するには十分な値です。こうして、完全に透明なデモンストラクション用の $2 \times 2 \text{ mm}$ NW-AMOLED アレイ (300 ピクセル = 900 NWT) が、ガラス基板上の超薄膜 Al カソードを使用して作製されました。350 ~ 1350 nm の波長領域での光学透過率は約 72% (OLED 蒸着前) および約 35% (OLED 蒸着後、より薄い Al 薄膜が必要) であり、 300 cd/m^2 を超える緑色をピークに持つ発光を示しました。これまでに、プラスチック基板上の OLED 構造では最大で 70% の透過係数が報告されていますが、50% 程度の値が一般的であることに注意してください。

結論

本稿では、有機、無機、透明 TFT のほか、TFT 回路や有機 EL ディスプレイに利用される、シラン前駆体から製造された自己組織化多層ゲート誘電膜の可能性と展望を簡単にまとめました。これらの優れた SAND の成果は、独創的かつ有用な電子材料を構築する上で分子化学の持つ可能性の大きさを見事に表しています。

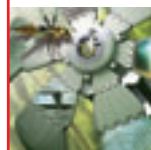
謝辞

本研究に対する NR (N00014-05-1-0766)、AFOSR (FA9550-08-1-0331)、Polyera 社の支援、およびノースウェスタン大学 材料研究科学工学センターを通じた NSF-MRSEC プログラム

(DMR-0520513) の支援と分析設備の提供に感謝いたします。また、本研究に関わったすべての方々の多大な貢献に深く感謝いたします。

References:

- (a) Sun, Y.; Rogers, J. A. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1897. (b) Nomura, K.; Ohta, H.; Takagi, A.; Kamiya, T.; Hirano, M.; Hosono, H. *Nature* **2004**, *432*, 488. (c) Sun, B.; Peterson, R. L.; Sirringhaus, H.; Mori, K. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *111*, 18831. (d) Murphy, A. R.; Frechet, J. M. J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1066. (e) Locklin, J.; Roberts, M.; Mannsfeld, S.; Bao, Z. *Polym. Rev.* **2006**, *46*, 79. (f) Anthopoulos, T. D.; Setayesh, S.; Smits, E.; Colle, M.; Cantatore, E.; de Boer, B.; Blom, P. W. M.; de Leeuw, D. M. *Adv. Mat.* **2006**, *18*, 1900. (g) Chabinyc, M.; Loo, Y. L. *J. Macromol. Sci. Polym. Rev.* **2006**, *46*, 1. (h) Muccini, M. *Nature Mater.* **2006**, *5*, 605. (i) Chua, L.-L.; Zaumseil, J.; Chang, J.-F.; Ou, E. C.-W.; Ho, P. K.-H.; Sirringhaus, H.; Friend, R. H. *Nature* **2005**, *434*, 194.
- DiBenedetto, S. A.; Facchetti, A.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1407.
- Facchetti, A.; Yoon, M.-H.; Marks, T. J. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1705.
- Yoon, M.-H.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **2005**, *102*, 4678.
- Facchetti, A.; Deng, Y.; Wang, A.; Koide, Y.; Sirringhaus, H.; Marks, T. J.; Friend, R. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 4547.
- Jones, B. A.; Ahrens, M. J.; Yoon, M.-H.; Facchetti, A.; Marks, T. J.; Wasielewski, M. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6363.
- Hur, S.-H.; Yoon, M.-H.; Gaur, A.; Facchetti, A.; Marks, T. J.; Rogers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13808.
- Wang, L.; Yoon, M.-H.; Lu, G.; Yang, Y.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Nature Mater.* **2006**, *5*, 893.
- Ju, S.; Ishikawa, F.; Chen, P.; Chang, H.-K.; Zhou, C.; Ha, Y.-G.; Liu, J.; Facchetti, A.; Marks, T. J.; Janes, D. B. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 222105/1.
- Ju, S.; Lee, K.; Janes, D. B.; Dwivedi, R. C.; Baffour-Awuah, H.; Wilkins, R.; Yoon, M.-H.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 073510.
- Byrne, P.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Adv. Mater.* **2008**, *20*(12), 2319.
- Kim, H.S.; Byrne, P.D.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 12580.
- Ju, S.; Li, J.; Liu, J.; Chen, P.-C.; Ha, Y.-G.; Ishikawa, F.; Chang, H.; Zhou, C.; Facchetti, A.; Janes, D. B.; Marks, T. J. *Nano Letters* **2008**, *8*(4), 997.
- Ju, S.; Lee, K.; Janes, D. B.; Yoon, M.-H.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2281.
- Ju, S.; Kim, S.; Mohammadi, S.; Janes, D. B.; Ha, Y.-G.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 022104.
- Ju, S.; Facchetti, A.; Xuan, Y.; Liu, J.; Ishikawa, F.; Ye, P.; Zhou, C.; Marks, T. J.; Janes, D. B. *Nature Nanotech.* **2007**, *2*, 378.



次世代エレクトロニクス向け自己組織化ナノ誘電体

低分子半導体

低分子半導体化合物の最新リストは sigma-aldrich.com/organicelectronics-jp をご覧ください。

n型低分子半導体

Name	Structure	Mobility	Cat. No.
7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane (TCNQ), 98%		$10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	157635-5G 157635-10G
2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F4TCNQ), 97%		-	376779-25MG 376779-100MG
1,4,5,8-Naphthalenetetracarboxylic dianhydride (NTCDA)		$0.003 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	N818-5G N818-25G N818-100G
Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA), 97%		$10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	P11255-25G P11255-100G
N,N'-Dipentyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide (PTCDI-CS), 98%		$\sim 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	663921-500MG

バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safecjp@sial.com

Name	Structure	Mobility	Cat. No.
<i>N,N'</i> -Dioctyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide (PTCDI-C8), 98%		1.7 cm ² /V·s	663913-1G
<i>N,N'</i> -Diphenyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide (PTCDI-Ph), 98%		10 ⁻⁵ cm ² /V·s	663905-500MG
5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorophenyl)-21 <i>H</i> ,23 <i>H</i> -porphine palladium(II)		-	673587-100MG
Copper(III) 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexa-decafluoro-29 <i>H</i> ,31 <i>H</i> -phthalocyanine (F ₁₆ CuPc)		-	446653-1G

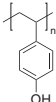
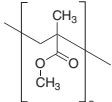
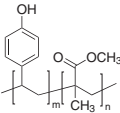
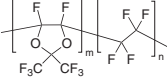
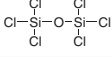
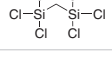
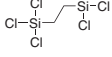
*Literature values for carrier mobility from: Shirota, Y; Kageyama, H. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 953; Murphy, A. R.; Fréchet, J. M. J. *ibid.* 1066.

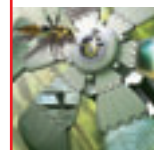
p型低分子半導体

Name	Structure	Cat. No.
2,2':5,2''-Terthiophene, 99%		311073-1G
α-Sexithiophene (6T)		594687-1G
3,3'''-Dihexyl-2,2':5,2':5'',2'''-quaterthiophene (DH-4T), 95%		694460-1G
3,3'''-Didodecyl-2,2':5,2':5'',2'''-quaterthiophene, 97%		691631-500MG
Dibenzotetrathiafulvalene (DBTTF), 97%		695637-500MG
Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (BEDT-TTF), 98%		362026-500MG
5,5'-Di(4-biphenyl)-2,2'-bithiophene, 97%		695947-1G
5,5'-Bis(2-hexyl-9 <i>H</i> -fluoren-7-yl)-2,2'-bithiophene (DHFTTF)		703729-500MG
5,5'''-Dihexyl-2,2':5,2':5'',2'''-5'''-2'''-sexithiophene (DH-6T)		633216-500MG

誘電材料

誘電材料の最新リストは sigma-aldrich.com/organicelectronics-jp をご覧ください。

Name	Structure	Property/Purity	Cat. No.
Polystyrene		average M_w 35,000 average M_n ~170,000 average M_w ~350,000	331651-25G 331651-500G 441147-1KG
Poly(4-vinylphenol)		average M_w ~25,000	436224-5G 436224-25G
Poly(methyl methacrylate)		average M_n 46,000 (Typical) average M_w 97,000 (Typical) average M_w ~350,000 by GPC	370037-25G 445746-25G 445746-500G 445746-1KG
Poly(4-vinylphenol-co-methyl methacrylate)		-	474576-50G
Poly[4,5-difluoro-2,2-bis(trifluoromethyl)-1,3-dioxole-co-tetrafluoroethylene]		contact angle 104° (with water) critical surface energy 15.7 dynes/cm contact angle 105° (with water) critical surface energy 15.6 dynes/cm	469610-1G 469629-1G
Hexachlorodisiloxane		96%	368334-25ML
Bis(trichlorosilyl)methane		97%	568198-5G
1,2-Bis(trichlorosilyl)ethane		97%	447048-5ML
1,6-Bis(trichlorosilyl)hexane	$\text{Cl}_3\text{SiCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{SiCl}_3$	97%	452246-10G



次世代エレクトロニクス向け自己組織化ナノ誘電体

電子デバイス用基板

酸化インジウムスズ／酸化インジウム透明導電性ガラス・PETシート

Product Description	Surface Resistivity (Ω/sq)	L × W × D (mm)	Cat. No.
Indium tin oxide coated aluminosilicate glass slide	5-15	75 × 25 × 1.1	576360-10PAK 576360-25PAK
Indium tin oxide coated glass slide, square	8-12	25 × 25 × 1.1	703192-10PAK
Indium tin oxide coated glass slide, square	30-60	25 × 25 × 1.1	703184-10PAK
Indium tin oxide coated glass slide, square	70-100	25 × 25 × 1.1	703176-10PAK
Indium tin oxide coated glass slide, rectangular	8-12	75 × 25 × 1.1	578274-10PAK 578274-25PAK
Indium tin oxide coated glass slide, rectangular	15-25	75 × 25 × 1.1	636916-10PAK 636916-25PAK
Indium tin oxide coated glass slide, rectangular	30-60	75 × 25 × 1.1	636908-10PAK 636908-25PAK
Indium tin oxide coated glass slide, rectangular	70-100	75 × 25 × 1.1	576352-10PAK 576352-25PAK
Indium tin oxide coated PET	45	1 ft × 1 ft × 5 mil	668559-1EA 668559-5EA
Indium tin oxide coated PET	60	1 ft × 1 ft × 5 mil	639303-1EA 639303-5EA
Indium tin oxide coated PET	100	1 ft × 1 ft × 5 mil	639281-1EA 639281-5EA
Indium oxide coated PET	≤10	150 × 150 × 0.2	700177-5PAK 700177-10PAK
Indium oxide coated PET	60-100	1 ft × 1 ft × 5 mil	702811-5PAK 702811-10PAK

*1 mil = 25 μm

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safecjp@sial.com

ポリトリアリルアミン半導体



Iain McCulloch and Martin Heeney
Flexink Limited - www.flexink.co.uk
Southampton, UK
E-mail: sales@flexink.co.uk

溶液プロセス可能な有機半導体の有機エレクトロニクスへの応用

有機エレクトロニクスは、技術的、商業的な応用が大いに期待される新しい科学分野であり¹、世界各地でますます研究活動が盛んになっています。重要な分野の1つに、RFID タグやディスプレイのバックプレーンなどでの応用の可能性を持つ、有機電界効果トランジスタ (OFET) の開発があります^{2,3}。競争力を持った産業となるには、これらのデバイスを低コストかつ高スループットのプロセスで印刷しなければなりません。インクジェットやマイクロコンタクトプリントなどの溶液ベースの印刷技術は、魅力的なプロセスの一つと考えられていますが、これらの技術に要求される条件を満たすには、半導体材料を適切なレオロジーでインクに配合する必要があります。近年報告されている溶液プロセスでの薄膜作製が可能化合物の中に、高い性能が期待される半導体化合物がいくつかあります^{4,7}。ところがほとんどの場合、これらの結晶性高分子を完全に溶解させるには、刺激性の強い、環境に有害な溶媒が必要になり、これらの溶媒を使用しなければ懸濁させるのが困難であったりゲルが形成される可能性があります⁸。その上、デバイス製造プロセスには一般に、コーティングする基板表面のエネルギーを低減させるための前処理と、結晶性を最適化するために半導体蒸着後の熱アニール処理が必要です⁹。これらの追加ステップはいずれも、潜在的にプロセスのコストを引き上げています。一部のチオフェンベースの高分子に関するもう1つの欠点は、長い共役系にわたって電子密度が高いために HOMO のエネルギー準位が高くなり、周囲の電気化学的な酸化反応に対して敏感な点です。保管状態における安定性が確認されている場合でも、高い電流密度条件で駆動されるデバイスや半導体薄膜が表面に露出しているボトムゲート型のトランジスタ構造を採用しているデバイスでは、物質の不安定性に起因する影響が顕著になります。つまり、初期に高いキャリア移動度を示しても、短期間のうちに極めて低い値に劣化してしまいます¹⁰。したがって、環境に優しい溶媒で容易に堆積可能で、最適な膜の性能を得るために追加処理を必要とせず、あらゆるデバイス構造に使用できるフレキシビリティを備えた、空气中で完全に安定した高分子が強く求められています。ポリトリアリルアミンは、溶解性が高くアニールを必要としないアモルファス半導体ポリマーであり¹¹、トップゲートおよびボトムゲート型トランジスタのいずれでも、 $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の安定した電荷キャリア移動度が得られます¹²。高分子主鎖中に存在するアミンの窒素原子は、隣接するフェニル基との間において π 電子が広く非局在化するのを防ぐ役割を果たすため、高分子の有効共役長が制限され、その結果として HOMO の位置エネルギーレベルが低くなり、非常に優れた耐酸化安定性を示します。ところが、自由に回転可能な、大きな結合角度を持つ非平面状の主鎖が分子間の最適な芳香族 π スタッキング

グを阻害するため、アモルファス状のミクロ構造が形成されて、電荷キャリア移動度は高度な規則性を持つ結晶性材料より低くなります。ただし、プロセスの容易性と電気的な堅牢性の高い特性がそれらを十分に補完します。

合成

ポリ(ビス(4-フェニル)(2,4,6-トリメチルフェニル)アミン) (Aldrich 製品番号 702471) は、図 1 に示すように、パラジウム触媒を用いた Suzuki カップリングで合成しました。反応を化学量論的に行うために、トリアリルアミンモノマーの非対称二官能性プロモボロン酸エステルによるホモカップリング反応を用いました。合成したポリマーの精製は必須で、最終的に、トルエン (Aldrich 製品番号 244511)、クロロホルム (Aldrich 製品番号 372978)、キシレン (Aldrich 製品番号 296333) など一般的な有機溶媒に可溶性の黄色の固体として高分子を得ることができます。この方法で合成した場合、数平均分子量が 45 Kda 以上、分子量分布が 2 ~ 3 の間になります。

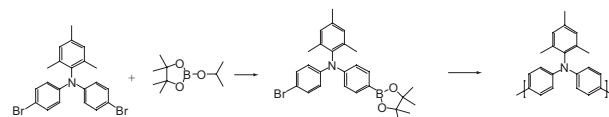


図 1. パラジウム触媒を使用した Suzuki カップリングによるポリ(ビス(4-フェニル)(2,4,6-トリメチルフェニル)アミン)の合成。

トランジスタデバイス

電界効果トランジスタデバイス(図 2)は、ガラス基板(Corning EAGLE 2000)上に一般にスタガ型と呼ばれる、ボトムコンタクト、トップゲート構造で作製しました。ガラスは洗浄溶液中で超音波洗浄し、金の蒸着によって堆積したソースおよびドレイン電極は、ペンタフルオロベンゼンチオール (PFBT) (Aldrich 製品番号 P5654) の自己組織化単分子層で処理しました。代表的なチャンネル寸法は、長さが 30 μm 、幅が 1000 μm です。高分子材料は、10 mg/ml クロロベンゼン溶液を 2000 rpm でスピンコーティングして、100°C で 2 時間乾燥させました。ゲート誘電体にはアモルファスフッ素ポリマー (CYTOP) を用い、同様に 9 wt% FC43 溶液からスピンコーティングにより堆積して、100°C で乾燥させました。トップゲート電極はアルミニウムの蒸着で作製しました。デバイスは窒素中で作製し、安定性試験のために空气中で保管および動作測定を行いました。

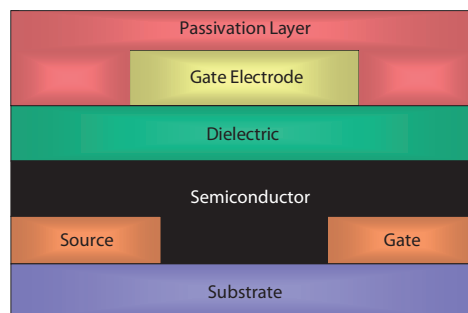


図 2. トップゲート型 (スタガ型) トランジスタの構造

トランジスタの特性は、ケースレー 4200 半導体特性評価システムで測定しました。飽和移動度は、薄膜トランジスタモデル¹³を使用し、以下の式に従って計算しました。

$$\mu_{sat} = \frac{\partial^2 I_{Dsat}}{\partial V_G^2} \frac{L}{WC_i}$$

ここで、 C_i はゲート誘電体の単位面積あたりの静電容量 (2.1 nF cm^{-2}) です。 $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ というキャリア移動度は、図3に示す電流電圧特性から求めました。代表的なデバイスの伝達特性を図3(a)に示します。オン/オフ比は約 10^4 、しきい値電圧は 0 V 付近です。低いソースドレイン電圧での出力特性が線形 (図3(b))であることから分かるように、PFBTによる電極処理によって Au 仕事関数の低減に成功し、コンタクト注入に問題がないことが明らかです。

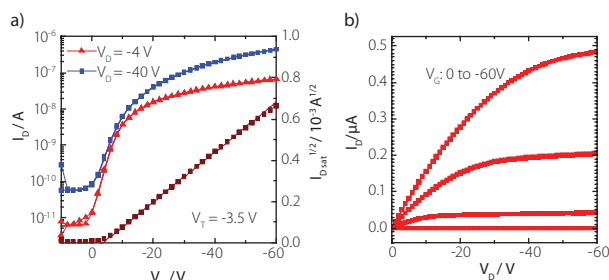


図3. ペンタフルオロベンゼンチオール (PFBT) 処理した Au ソースおよびドレイン電極と Cytos 誘電体を持つ、PTAA トップゲート-ボトムコンタクトデバイスの伝達特性 (a)、および出力特性 (b)。チャネル長 (L) は 30 μm 、幅 (W) は 1000 μm であり、このデバイスの電荷キャリア移動度は $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に相当します。

結論

ポリアリルアミンは、空気中での安定性を持った溶液処理可能な多用途有機半導体です。その特徴は周囲の大気や空気中の水分に対して不活性である点にあります。この性質によって長時間のデバイス駆動時に安定した電流を持続的に供給することが可能であり、安定性において大半の半導体材料を凌ぎます。また、アモルファス特性によってさまざまな溶媒に対して高い溶解性をもち、高い結晶性を持つチオフェンポリマーの溶解に必要とされる代表的な塩素系芳香族溶媒以外にも溶媒に関して多くの選択肢があります。さらに、最適なデバイス性能を得るための表面配向層や高温アニール処理も必要としないことが、この高分子材料の柔軟性を特徴的に表しています。

References:

- (1) Loo, Y.-L.; McCulloch, I. *MRS Bull.* **2008**, *33*, 653-662.
- (2) Cantatore, E.; Geuns, T. C. T.; Gelinck, G. H.; van Veenendaal, E.; Gruijthuisen, A. F. A.; Schrijnemakers, L.; Drews, S.; de Leeuw, D. M. *Solid-State Circuits, IEEE Journal of* **2007**, *42*, 84-92.
- (3) Chabinyc, M. L.; Salleo, A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4509-4521.
- (4) Yan, H.; Chen, Z.; Zheng, Y.; Newman, C.; Quinn, J. R.; Dotz, F.; Kastler, M.; Facchetti, A. *Nature* **2009**, *457*, 679-686.
- (5) McCulloch, I.; Heeney, M.; Bailey, C.; Genevicius, K.; MacDonald, I.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S.; Wagner, R.; Zhang, W.; Chabinyc, M. L.; Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Toney, M. F. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 328-333.
- (6) Li, J.; Qin, F.; Li, C. M.; Bao, Q.; Chan-Park, M. B.; Zhang, W.; Qin, J.; Ong, B. S. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2057-2059.
- (7) Tsao, H. N.; Cho, D.; Andreasen, J. W.; Rouhanipour, A.; Breiby, D. W.; Pisula, W.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 209-212.
- (8) Koppe, M.; Brabec, C. J.; Heiml, S.; Schausberger, A.; Duffy, W.; Heeney, M.; McCulloch, I. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4661-4666.
- (9) DeLongchamp, D. M.; Kline, R. J.; Jung, Y.; Lin, E. K.; Fischer, D. A.; Gundlach, D. J.; Cotts, S. K.; Moad, A. J.; Richter, L. J.; Toney, M. F.; Heeney, M.; McCulloch, I. *Macromolecules* **2008**, *41*, 5709-5715.
- (10) Mathijssen, S. G. J.; Coelle, M.; Gomes, H.; Smits, E. C. P.; de Boer, B.; McCulloch, I.; Bobbert, P. A.; de Leeuw, D. M. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2785-2789.
- (11) Veres, J.; Ogier, S. D.; Leeming, S. W.; Cupertino, D. C.; Khaffa, S. M. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 199-204.
- (12) Zhang, W.; Smith, J.; Hamilton, R.; Heeney, M.; Kirkpatrick, J.; Song, K.; Watkins, S. E.; Anthopoulos, T.; McCulloch, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10814-10815.
- (13) Brown, A.R.; Jarrett, C.P.; de Leeuw, D.M.; Matters, M. *Synth. Met.* **1997**, *88*, 37.

高分子半導体

高分子半導体化合物の最新リストは sigma-aldrich.com/organicelectronics-jp をご覧ください。

p型高分子半導体

Name	Structure	Mobility	Average Molecular Weight	Cat. No.
Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine] (PTAA)		$10^{-3} - 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	average M_n 7,000-10,000 (GPC)	702471-100MG 702471-1G
Poly[(9,9-di- <i>n</i> -octylfluorenyl-2,7-diyl)- <i>alt</i> -(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-diyl)] (FBT)		$4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	average M_n 5,000-8,000	698687-250MG
Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-bithiophene] (F8T2)		$5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	average M_n >20,000	685070-250MG
Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT)		$10^{-4} - 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	regioregular	445703-1G
			regiorandom	510823-1G
			average M_n 25,000-35,000 regioregular, electronic grade, Plexcore® OS 1100	698989-250MG 698989-1G
			average M_n 45,000-65,000 regioregular, electronic grade, Plexcore® OS 2100	698997-250MG 698997-1G

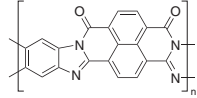
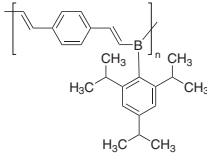
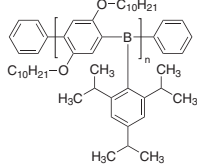
*Plexcore is a registered trademark of Plextronics, Inc.

バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safecjp@sial.com

Name	Structure	Mobility	Average Molecular Weight	Cat. No.
Poly(3-octylthiophene-2,5-diyl) (P3OT)		$10^{-4} - 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	average M_n ~25,000 regioregular, electronic grade	682799-250MG
Poly(3-dodecylthiophene-2,5-diyl) (P3DDT)		$10^{-4} - 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	average M_w ~27,000 regioregular, electronic grade	682780-250MG

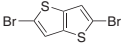
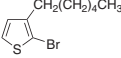
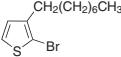
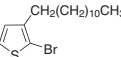
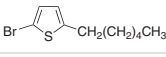
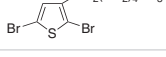
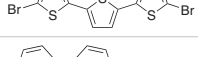
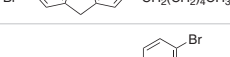
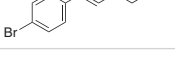
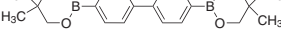
n型高分子半導体

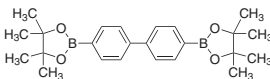
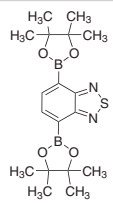
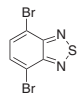
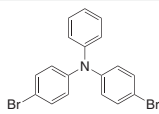
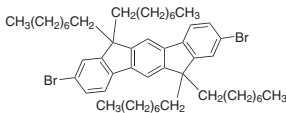
Name	Structure	Average Molecular Weight	Cat. No.
Poly(benzimidazobenzophenanthroline) (BBL)		-	667846-250MG 667846-1G
Poly[(1,4-divinylphenylene) (2,4,6-triisopropylphenylborane)] (Boramer™ T01)		average M_n ~1379	688010-250MG
Poly[(2,5-didecyloxy-1,4-phenylene) (2,4,6-triisopropylphenylborane)], diphenyl terminated (Boramer™ TC03)		average M_n ~1446	688002-250MG

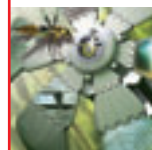
*Boramer is a trademark of TDA Research, Inc.

新規合成中間体

有機エレクトロニクス材料用合成中間体化合物の最新リストは sigma-aldrich.com/organicelectronics-jp をご覧ください。

Name	Structure	Purity	Cat. No.
Thieno[2,3-b]thiophene		95%	702641-1G 702641-5G
Thieno[3,2-b]thiophene		95%	702668-1G 702668-5G
2,5-Dibromothieno[3,2-b]thiophene		≥98%	710164-1G
Dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene		97%	710172-500MG
2-Bromo-3-hexylthiophene		97%	691925-1G 691925-5G
2-Bromo-3-octylthiophene		97%	714550
2-Bromo-3-dodecylthiophene		95%	688312-1G
5-Bromo-2-hexylthiophene		97%	694258-1G
2,5-Dibromo-3-hexylthiophene		97%	456373-1G 456373-5G
5,5'-Dibromo-2,2':5,2''-terthiophene		97%	699098-500MG
2-Bromo-7-hexyl-9H-fluorene		97%	701254-1G
trans-4,4'-Dibromostilbene		98%	705721-1G
4,4'-biphenyldiboronic acid bis(neopentyl) ester		97%	704318-1G

Name	Structure	Purity	Cat. No.
4,4'-Biphenyldiboric acid bis(pinacol) ester		97%	704199-1G
2,1,3-Benzothiadiazole-4,7-bis(boronic acid pinacol ester)		95%	702803-1G
4,7-Dibromobenzo[c]-1,2,5-thiadiazole		95%	693847-1G 693847-5G
5-Fluoro-2,3-thiophenedicarboxaldehyde		97%	708283-500MG
4,4'-Dibromotriphenylamine		96%	679917-1G 679917-5G
2,8-Dibromo-6,12-dihydro-6,6,12,12-tetraoctyl-indeno[1,2-b]fluorene		>95%	708267-500MG





高性能プリントエレクトロニクス用インク材料

アルドリッチのready-to-useインク材料はいかがですか？

応用例	キット名(キット内容)	製品番号
プリントディスプレイ・照明	Organic Conductive Ink Kit - Plexcore® OC 1155 ink - Plexcore OC 1110 ink - Plexcore OC 1115 ink - Plexcore OC 1150 ink	719102
プリント太陽電池	Organic Photovoltaic Ink Kit - Plexcore PV 1000 photoactive ink - Plexcore PV 1000 hole transport ink	711349

Product of Plextronics, Inc. U.S. Patent 6,166,172. Plexcore is a registered trademark of Plextronics, Inc. Synonym Plexcore PV 1000 and Plexcore OC.

SIGMA-ALDRICH®

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

有機半導体レーザー材料



Chihaya Adachi*, Hajime Nakanotani
Center for Future Chemistry, Kyushu University, Fukuoka City, Japan

*E-mail: adachi@cstf.kyushu-u.ac.jp

要旨

有機 EL デバイスが実用化を迎え、その技術を発展させた次世代デバイスとして有機半導体レーザーダイオードの実現が期待されています。しかしながら、電流励起レーザーを実現するためには、低閾値で発振が可能な有機半導体材料の開発が必要とされています。本レビューでは、ビススチルベン誘導体が極めて低い閾値で光増幅作用が可能であることを示し、低閾値化のための材料設計、デバイス設計について述べます。

はじめに

発光性の有機色素分子を有機溶媒に溶かし、光で強励起することによりレーザー光が得られることは、1966年に Sorokin、Lankard、Schafer らによって初めて報告されました。この有機色素を用いたレーザー (Dye laser) は、紫外から赤外領域に渡る幅広い波長可変特性を有することから、現在に至るまで目覚ましい発展を遂げてきました¹⁻⁵。一方、溶液の取り扱いの煩雑さや溶液中での色素の劣化の問題から、有機色素を固体中に分散した有機固体レーザーの研究も近年活発に行われています。筆者は、1989年に Eu 錯体などの希土類三重項励起子を利用した有機半導体レーザーダイオードに関するアイデアを論文として提案しました⁶。Eu の長い励起寿命を利用して反転分布を形成し、低閾値で電流励起レーザーを実現させようとするものでした。そして、今、20年へ経て、ようやく有機半導体レーザー実現の下地が揃ってきました。現在、有機固体薄膜からの ASE (Amplified Spontaneous Emission: 自然放射増幅) 発振や共振器構造を有する有機薄膜からのレーザー発振は、高分子や低分子媒体中にレーザー色素をドープした薄膜において数多くの報告がなされています⁷⁻¹¹。これらの研究から、有機色素は高い誘導放出係数を有しており、特に、固体薄膜導波路の形成により低閾値が可能な固体デバイスの構築が可能となることが明らかにされてきました。最近では、さらに、電流励起を意識した有機半導体性色素からのレーザー発振を目指した研究も積極的に行われています^{12,13}。このことは、有機 LED (OLED) が三重項励起状態を発光中心に用いることにより 100%に迫る内部発光効率が達成され、OLED の延長線上にある有機半導体レーザーの実現が有機エレクトロニクスの現実的な研究課題となったためです¹⁴。また、電流励起機構として、OLED 構造のみならず、発光性トランジスタにおいても高効率な EL 発光が可能となり、有機半導体の新しい電流励起の展開が期待されています¹⁴⁻²¹。

本稿では、有機半導体レーザー実現のための研究課題を材料面から説明します。特に、有機半導体レーザー実現のためには低閾値を目指した新しいレーザー材料の開発が必要不可欠です。私たちは、これまでにビススチルベン誘導体 (BSB) が有機固体薄膜において極めて優れた ASE 発振特性を示すこ

とを明らかにしてきました^{15,16}。これらの BSB を活性材料とした有機固体薄膜における ASE 特性から有機半導体レーザー材料の材料設計について紹介します。

有機発光ダイオードのメカニズムと到達点

有機発光ダイオード (OLED) の外部量子効率 η_{ext} は、発光層への電子とホール注入・輸送・再結合比率 (γ)、励起子生成効率 (η_i)、励起状態からの内部発光量子収率 (ϕ_p)、光取り出し効率 (η_p) の 4 つの積からなります (図 1)。

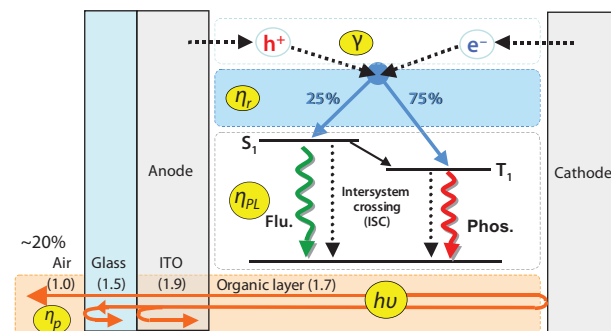


図 1. OLED 発光プロセス (キャリア注入、輸送、再結合、励起子生成・失活、光取り出し) とその効率。カッコ内の数字は屈折率。

究極の発光効率を実現するためには、4 つの因子それぞれを 100%に近い値に近づける必要があります。ここで、 γ は電子とホールの注入・輸送比率と電子とホールの再結合確率を含む物理量です。バランスのとれた電子とホールの注入・輸送の実現には、無機半導体の様に p 型性と n 型性の有機薄膜を積層させることが必要です。デバイス構成の最適化に関しては、これまでに多くの報告があり、積層構造や混合層により高効率な再結合が実現されています。また、 ϕ_p は内部発光量子収率の高い材料を用いることにより 100%に近い値を得ることができ、分子集合体において高い発光効率を得るためには、一般に、発光分子をホスト分子中に分散したゲスト-ホスト系をとります。 η_i は、電子とホールが再結合する際に、スピン統計則に則り一重項励起状態と三重項励起状態が 1:3 の割合で形成されるため、通常、蛍光材料を用いる限り、 η_i は 25%の低い値に留まっていますが、リン光材料を用いれば、原理的には 75 ~ 100%の η_i を得ることが可能になります。また、通常ガラス基板上にデバイスを形成した場合、光導波モードへの結合や陰極金属の消光により、光取り出し効率 η_p は ~ 20%の低い値に留まります。よって、蛍光材料を発光分子として用いる場合は、最大 $\eta_{ext} = 5\%$ に留まりますが、三重項励起子を発光遷移過程として利用することができれば、原理的には 3 倍以上、もしくは、系間交差 (ISC: Intersystem crossing) の確率が ~ 100%であれば、従来より ~ 4 倍に達する強い発光効率を得ることが可能となります。OLED は、近年、このような三重項励起状態を発光材料に用いることにより発光効率の大幅な向上が達成されています。図 2 には、代表的な有機 EL に用いる発光材料を示します。

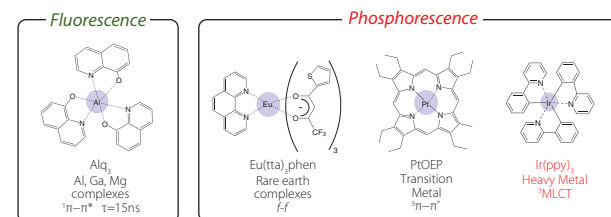


図 2. 有機 EL に用いられる蛍光およびリン光材料

Alq₃ (Aldrich 製品番号 444561) や DPVBi は、蛍光材料に分類され、励起一重項から基底状態に戻る際に発光が観測されます。一方、Eu 錯体 (Aldrich 製品番号 538957)、Pt 錯体 (Aldrich 製品番号 673625)、Ir 錯体 (Aldrich 製品番号 688096) は、中心金属に重原子をもつ金属錯体化合物であり、これらの材料は、内部重原子効果により一重項励起子が全て項間交差され三重項励起子となります。さらに、三重項励起子とはいえ、三重項から基底状態への発光遷移の速度定数が $k_r = 10^3 \sim 10^6 \text{ s}^{-1}$ 程度の値を有し、高い発光効率で放射遷移が実現されています。現在では、Ir 化合物を発光中心に用いることで、20%を超える高い外部 EL 量子収率 (η_{ext}) が報告されていますが、このことは光取出し効率 ($\sim 20\%$) を考慮した際、内部量子収率 (η_{int}) がほぼ $\sim 100\%$ に到達していることを示しています²²。このように、有機層に注入された電子とホールは、ほぼ 100%の確率で励起子生成に至っています。有機化合物の励起状態を電流励起によって生成することは発光ダイオードへの展開によって mature な技術となりましたが、次は、有機半導体レーザーへの挑戦です。

レーザー活性材料 (蛍光・リン光材料) (低閾値での反転分布形成)

レーザー作用を示す有機材料としては、スチリルアミン系、クマリン系、シアニン系材料など様々な分子骨格がこれまでに合成されてきました。これらの材料は、希薄溶液中やゲスト-ホスト系において 100%に近い蛍光量子効率を有するために、OLED の発光材料としても有用な材料系です。

ここで、レーザー材料として最も有望なスチリルベンゼン誘導体の光増幅特性 (ASE 特性) について述べます^{15,16}。

4,4'-bis[9-dicarbazolyl]-2,2'-biphenyl (CBP) (Aldrich 製品番号 660124) をホストとして、スチリルベンゼン系発光材料を 6 wt% ドープした薄膜の光励起下での ASE 特性について図 3 に示します。

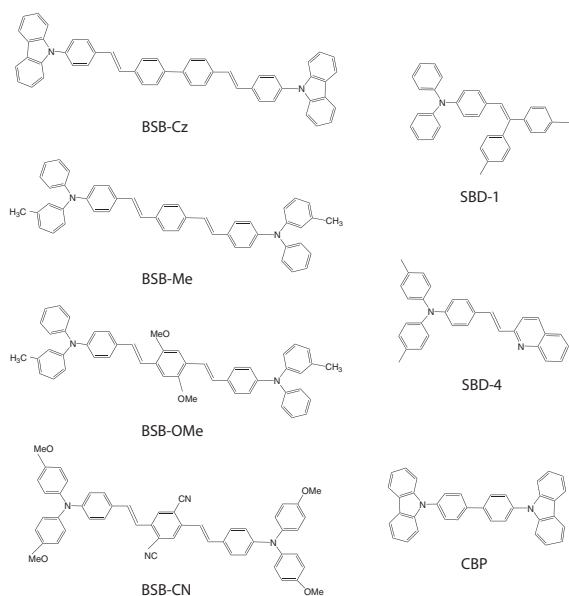


図 3. スチリルベンゼンをベースとした有機レーザー材料

特に、ダイマー骨格を有する bis-styrylbenzene derivatives (BSB) は極めて低い閾値 ($E_{\text{th}} \sim 1.0 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) を示します。一方、ヘテロ環を含有する分子は ASE 閾値が $20 \sim 100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ と高く、アゾメチン骨格においては $>100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ の励起エネルギーを与えても発光スペクトルの狭帯域化 (narrowing) が生じません。ASE 閾値の支配因子を解明するために発光絶対量子効率 (ϕ_f)、蛍光寿命 (τ_f)、自然放射失活速度定数 (k_r)、Triplet-Triplet absorption、 $n-\pi^*$ 遷移の自己吸収による ASE の抑制原因

について表 1 にまとめます。

表 1. スチリル系レーザー材料の基本的な光学・物理特性

	λ_{ASE} (nm)	ϕ_{PL} (%)	τ (ns)	k_r ($\times 10^6 \text{ s}^{-1}$)	E_{th} ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	σ_{em} ($\times 10^{-16} \text{ cm}^2$)
SBD-1	474	62 $\pm$ 3	1.8	3.4	1.2 $\pm$ 0.20	0.97
SBD-4	504	92 $\pm$ 2	2.2	4.4	9.5 $\pm$ 1.0	1.54
BSB-Cz	462	99 $\pm$ 1	1.0	10	0.32 $\pm$ 0.05	2.70
BSB-Me	505	92 $\pm$ 3	1.0	9.1	0.78 $\pm$ 0.10	2.66
BSB-OMe	530	90 $\pm$ 1	1.2	7.2	0.90 $\pm$ 0.10	2.33
BSB-CN	586	55 $\pm$ 2	1.5	3.7	2.35 $\pm$ 0.10	1.84

ASE 閾値と ϕ_f 、 τ_f の間には直接的な相関は見られないものの、 k_r とは大きな相関が見られます。 k_r の大きさが閾値の大小を判別できます。特に、ダイマー型の 4,4'-bis[9-dicarbazolyl]styryl]biphenyl (BSB-Cz) は極めて優れた ASE 特性を有します。BSB-Cz は発振波長 (λ_{ASE}) = 461 nm、 $E_{\text{th}} = 0.3 \pm 0.1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ であり、これまで検討したスチリル系蛍光材料の中で最も低い閾値を示します¹⁵。発光強度、発光寿命は温度依存性を示さないことから、室温においても非放射失活が完全抑制されています。蛍光寿命は $\tau_f \sim 1.0 \text{ ns}$ の短い値を示し、蛍光量子収率は 93%に達し、放射失活速度定数も $k_r = 1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ の大きな速度定数を有します。

BSB-Cz の ASE 発振波長は、PL スペクトルにおける 0-1 遷移に対応します。ここで、放射速度定数 (k_r)、誘導放出断面積 (σ_{em}) と吸収断面積 (σ_{ABS}) の算出します。 k_r ($k_r = \eta_{\text{PL}} / \tau_f$) は、各共蒸着薄膜の蛍光寿命 (τ_f) と発光量子効率 (η_{PL}) を用いて算出を行いました。 σ_{em} は、各共蒸着薄膜における絶対蛍光量子収率と蛍光寿命を用い、以下の式により求められます^{24,25}。

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \frac{\lambda^4 E_f(\lambda)}{8\pi n^2(\lambda) \tau_f} \quad (1)$$

$$n_f = \int E_f(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

ここで、 $E_f(\lambda)$ は量子収率分布、 $n(\lambda)$ は各波長における屈折率、 τ_f は蛍光寿命です。屈折率を $n = 1.8$ としました。吸収断面積 σ_{ABS} ²⁶ は、以下の式により求められます。

$$\sigma_{\text{ABS, sol}}(\lambda) = \frac{1000 \epsilon(\lambda) \ln 10}{N_A} \quad (3)$$

ここで、 $\epsilon(\lambda)$ はモル吸光係数、 N_A はアボガドロ数です。各共蒸着薄膜における k_r ならびに σ_{em} と ASE 発振閾値 E_{th} との間には強い相関関係が見られます。二量体である BSB-Cz、BSB-Me、BSB-OMe を活性材料とした薄膜における ASE 発振閾値は $1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以下となり、特に、6 wt%・BSB-Cz:CBP 薄膜では、 σ_{em} も $2.7 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ と最も大きな値が得られています。しかしながら、SBD-4:CBP 共蒸着薄膜では、SBD-1:CBP 共蒸着薄膜と比較して k_r 、 σ_{em} ともに大きいにもかかわらず、発振閾値は $E_{\text{th}} = 9.5 \pm 1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ と高い値を示し、高励起強度において発光強度の飽和が観測されます。このことは、6 wt%・SBD-4:CBP 共蒸着薄膜において発光を阻害する因子が存在することを示唆しています。ここで、有効誘導放出断面積は、誘導放出断面積と損失に関わる断面積 (吸収断面積、励起状態吸収断面積) との差で式 (4) のように与えられます。

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma_{\text{em}} - (\sigma_{\text{ABS}} + \sigma_{\text{SS}} + \sigma_{\text{TT}}) \quad (4)$$

ここで、 σ_{eff} は有効誘導放出断面積、 σ_{em} は誘導放出断面積、 σ_{SS} は一重項励起状態吸収断面積であり、 σ_{TT} は三重項励起状態吸収断面積です。SBD-4:CBP 共蒸着薄膜の ASE 発振波長である $\lambda = 498 \text{ nm}$ での吸収断面積は $\sigma_{\text{ABS}} < 10^{-19} \text{ cm}^2$ 以下であり影響は無視できます。このことは、励起状態吸収が光増幅特性に大きく影響していることを意味しています。一重項励起状態吸収と三重項励起状態吸収は、いずれの共蒸着薄膜においても観測されますが、SBD-1 の ASE 発振波長には三重項

励起状態吸収は存在するものの一重項励起状態吸収は存在しません。一方、SBD-4においては発光波長域に一重項励起状態吸収と3重項励起状態吸収が存在しています。つまり、強励起下において一重項励起吸収が生じることによって、反転分布の形勢が阻害されて、誘導放出に至らないことを示しています。

図4に、最も低いASE発振閾値を示した6wt%-BSB-Cz:CBP共蒸着薄膜の誘導放出断面積と吸収断面積のスペクトル、励起状態吸収のスペクトルを示します。この様に、BSB-Czにおいては一重項励起状態吸収、三重項励起状態吸収ともにASE発振波長に存在せず、このことが低閾値化のための材料設計です。6wt%-BSB-Cz:CBP共蒸着薄膜が非常に低いASE発振閾値を示す原因は、高い放射速度定数（大きな誘導放出断面積）、吸収断面積がASE発振波長において $<10^{-19} \text{ cm}^2$ と小さいこと、さらに励起状態吸収が存在しないために有効誘導放出断面積が非常に大きくなるためです。

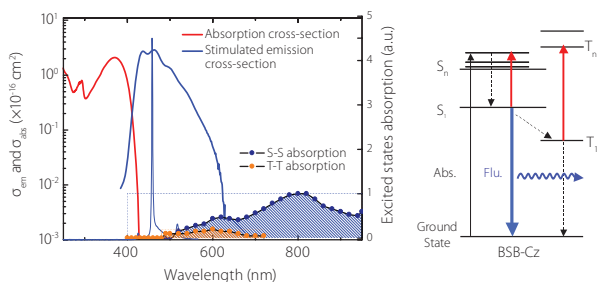


図4. BSB-CzのASEスペクトルとS-S/T-T吸収スペクトル

電流励起可能なデバイス構造への展開

有機半導体レーザー実現のためには、OLED構造とFET構造が考えられます。OLED型では、電子とホール及び生成した励起子を発光層内部に有効に閉じこめるためにダブルヘテロ構造が基本構造です。このデバイス構造はOLEDの延長線上にあるため、これまでのOLEDの設計指針が生かせることや、有機材料の選択の幅が広いことが特徴として挙げられます。ただし、有機層が $\sim 100 \text{ nm}$ と薄いために、陰極として金属電極を用いた場合、電極での伝搬ロス（光吸収）が大きく、光を有効に導波することができない問題点があります。そのため、ITO等の透明電極を陽極と陰極の両方に用いる必要があり、例えば、ITO (30 nm)/ α -NPD (20 nm)/CBP:BSB[6wt%] (70 nm)/BCP (20 nm)/Alq₃ (20 nm)/MgAg (X nm)/ITO (30 nm)の透明デバイス構造¹⁵を用いて、光励起下において、MgAg層の膜厚が1 nmから3 nmの間では、明瞭なASE発振が観測されています(図5)。特に、MgAg膜厚が1 nmにおいては、最も低いASE閾値 $9.0 \pm 1.8 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ が得られ、光励起下において電流励起可能なデバイス構造でのASEが実証されています。

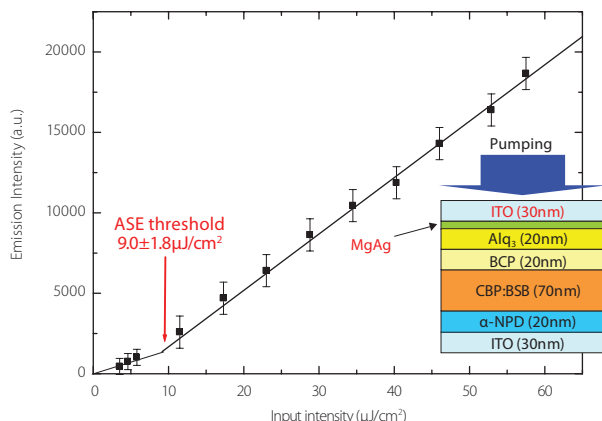


図5. 電流励起可能なレーザー構造からの光励起下でのASE特性

一方、最近では、OLED構造に加え、トランジスタ構造でも発光デバイスを構築できるようになってきました。これまでに、オリゴチオフェン²⁷、テトラセン²⁸ (Aldrich 製品番号 698415)、フルオレン系ポリマー (Aldrich 製品番号 571032)、PPV系ポリマー²⁹ (Aldrich 製品番号 541443)、チオフェン系オリゴマー³⁰等(図6)のp型性の有機半導体を用いて、実際にドレイン電極近傍での発光が確認されています。

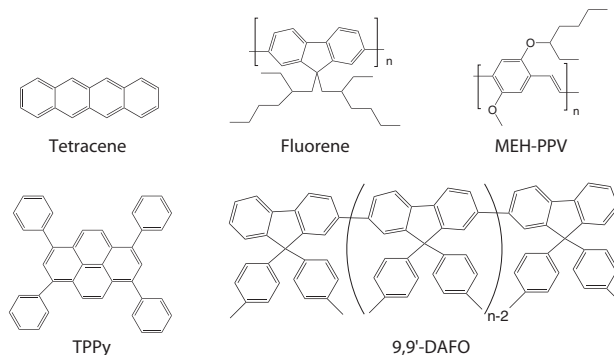


図6. 発光性トランジスタ用有機半導体材料

また、テトラフェニルピレン誘導体(TPPy)を用いることで、飛躍的に発光効率が向上し、1%に達する外部EL効率が実現されています³¹。これらのデバイスは単極特性(unipolar)型の発光性トランジスタですが、その作動メカニズムを図7-1に示します。ゲート電圧の印加によってホールが電極と有機層の間に蓄積される、ソース・ドレイン間の電圧を上昇させることにより、ドレイン電極近傍でピンチオフ点と呼ばれるホール蓄積が排除された領域が形成されます。そして、このピンチオフ点領域にドレイン電極との界面に強電界が形成され、電子注入が促進されます。

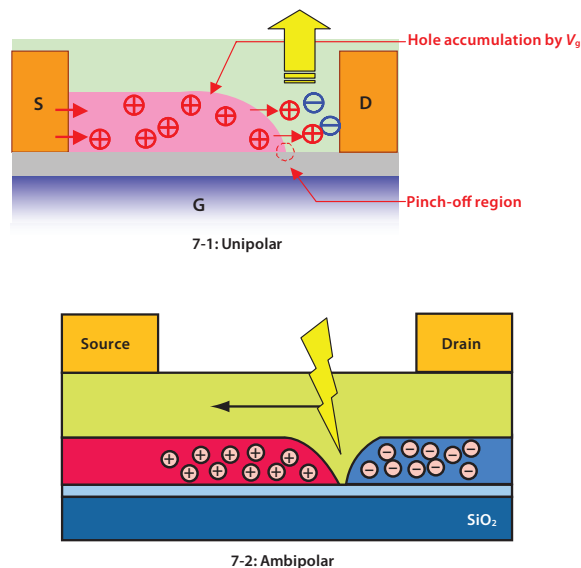


図7. 発光性トランジスタの作動メカニズム

さらに、EL効率を向上させるためには、両極(ambipolar)性の有機半導体の開発が必要であり、現在、いくつかの両極性デバイス(図7-2)が高分子有機半導体で実現されています^{32,33}。最近では、低分子系においても、シンプルな分子骨格を有するBSB誘導体による単結晶を用いることで明瞭なEL発光が観測されています(図8)³⁴。適切なゲート電圧の印加によってソース・ドレイン電極の中央部でのEL発光が可能であり、光伝搬損失の抑制など、OLEDでは実現が困難な課題に対して多くの利点を有し、将来の有機半導体レーザーの素子構造として期待されます。

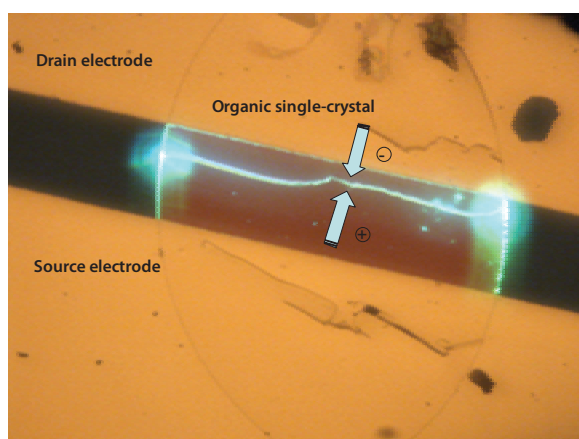


図 8. 両極性 FET による鮮明なエレクトロルミネセンスの様子

有機物を用いたトランジスタに関する研究の歴史は古く、1980 年代初頭に先駆的な有機トランジスタが報告されましたが³⁵、最近では、材料・デバイスに関する知見が急速に進み、テトラセン、ルブレン（Aldrich 製品番号 554073）などの縮合多環芳香族化合物を用いることにより、電界効果移動度として $\sim 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達する値も実現されています。トランジスタ構造による EL 発光は電子的、光学的な自由度が高く、有機半導体レーザーに適したデバイスであり、今後の新展開が期待されます。

References:

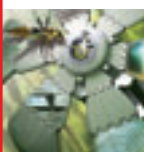
- (1) Sorokin, P. P.; Lankard, J. R. *IBM J. Res. Develop.* **1966**, *10*, 162-163.
- (2) Schäfer, F. P.; Schmidt, W.; Volze, J. *Appl. Phys. Lett.* **1966**, *9*, 306-309.
- (3) Soffer, B. H.; McFarland, B. B. *Appl. Phys. Lett.* **1967**, *10*, 266-267.
- (4) Sorokin, P. P.; Lankard, J. R.; Moruzzi, V. L.; Hammond, E. C. *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 4726-4741.
- (5) Sorokin, P. P.; Lankard, J. R.; Moruzzi, V. L.; Lurio, A. *Appl. Phys. Lett.* **1969**, *15*, 179-181.
- (6) 「電界発光機能を有する有機薄膜」、安達千波矢、先端技術学生論文、**1989**、日本工業新聞社
- (7) Tessler, N.; Denton, G. J.; Friend, R. H. *Nature* **1996**, *382*, 695-697.
- (8) Frolov, S. V.; Ozaki, M.; Gellermann, W.; Vardeny, Z. V.; Yoshino, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, *35*, L1371-L1373.
- (9) Hide, F.; Diaz-Garcia, M. A.; Schwartz, B. J.; Andersson, M. R.; Pei, Q.; Heeger, A. J. *Science* **1996**, *273*, 1833-1836.
- (10) Kozlov, V. G.; Bulovic, V.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; *Nature* **1997**, *389*, 362-364.
- (11) Berggren, M.; Dodabalapur, A.; Slusher, R. E.; Bao, Z.; *Nature* **1997**, *389*, 466-469.
- (12) Tessler, N. *Adv. Mater.* **1999**, *5*, 363-370.
- (13) Yamamoto, H.; Oyamada, T.; Sasabe, H.; Adachi, C. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1401-1403.
- (14) Adachi, C.; Baldo, M. A.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048-5055.
- (15) Aimonio, T.; Kawamura, Y.; Goushi, K.; Yamamoto, H.; Sasabe, H.; Adachi, C. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 071110-071112.
- (16) Nakanotani, H.; Sasabe, H.; Adachi, C. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **2005**, *5937*, 59370W-1-7.
- (17) Yamamoto, H.; Kasajima, H.; Yokoyama, W.; Sasabe, H.; Adachi, C. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 083502-083504.
- (18) Nakanotani, H.; Oyamada, T.; Kawamura, Y.; Sasabe, H.; Adachi, C. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, 3659-3662.
- (19) Baldo, M. A.; Adachi, C.; Forrest, S. R. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 109671-10977.
- (20) Baldo, M. A.; Holmes, R. J.; Forrest, S. R. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 035321.
- (21) Nakanotani, H.; Sasabe, H.; Adachi, C. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 213506-1-3.
- (22) Adachi, C.; Baldo, M. A.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048-5051.
- (23) Yokoyama, W.; Sasabe, H.; Adachi, C. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, *42*, L1353-L1355.
- (24) Deshpande, A.; Deshpande, V.; Beidoun, A.; Penzkofer, A.; Wagenblast, G. *Chem. Phys.* **1990**, *142*, 123-131.
- (25) Holzer, W.; Penzkofer, A.; Schmitt, T.; Hartmann, A.; Bader, C.; Tillmann, H.; Raabe, D.; Stockmann, R.; Hörhold, H.-H. *Opt. Quantum Electron* **2001**, *33*, 121-150.
- (26) Liu, X.; Py, C.; Tao, Y.; Li, Y.; Ding, J.; Day, M. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 2727-2729.
- (27) Shaklee K. L.; Leheny, R. F. *Appl. Phys. Lett.* **1971**, *18*, 475-305.
- (28) Schön, J. H.; Kloc, Ch.; Haddon R. C.; Batlogg, B. *Science* **2000**, *288*, 656-658.
- (29) Hepp, A.; Heil, H.; Weise, W.; Ahles, M.; Schmechel, R.; von Seggern, H. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 157406-1-4.
- (30) Sakanoue, T.; Fujiwara, E.; Yamada R.; Tada, H. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3037-3039.
- (31) Oyamada, T.; Okuyama, S.; Shimoji, N.; Matsushige, K.; Sasabe, H.; Adachi, C. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 093505.
- (32) Oyamada, T.; Uchiuzo, H.; Akiyama, S.; Oku, Y.; Shimoji, N.; Matsushige, K.; Sasabe, H.; Adachi, C. *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 074506-1-7.
- (33) Zaumseil, J.; Friend, R. H.; Sirringhaus, H. *Nature Materials* **2006**, *5*, 69-74.
- (34) Dinelli, F.; Capelli, R.; Loi, M. A.; Murgia, M.; Muccini, M.; Facchetti A.; Marks, T. J. *Adv. Mat.* **2006**, *18*, 1416-1420.
- (35) Nakanotani, H.; Saito, M.; Nakamura H.; Adachi, C. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 033308.
- (36) Kudo, K.; Yamashina, M.; Morizumi, T. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1984**, *23*, 130.

昇華精製グレード材料

Name	Structure	Purity	Spectroscopic Properties	Cat. No.
Anthracene		sublimed grade ≥99%	-	694959-5G 694959-25G
Benz[<i>b</i>]anthracene		sublimed grade 99.99% trace metals basis	$\lambda_{\text{max}} = 277 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{em}} = 481, 514 \text{ nm}$ in dichloromethane- d_2	698415-1G
Perylene		sublimed grade ≥99.5%	$\lambda_{\text{max}} = 436 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{em}} = 447 \text{ nm}$ in tetrahydrofuran	394475-1G 394475-5G
4,4'-Bis(<i>N</i> -carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP, DCBP)		sublimed grade ≥99.99% trace metals basis	$\lambda_{\text{max}} = 532 \text{ nm}$	699195-1G
<i>N,N'</i> -Di-[(1-naphthyl)- <i>N,N'</i> -diphenyl]-1,1'- biphenyl-4,4'-diamine (NPB, NPD)		sublimed grade 99%	-	556696-500MG

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com



Name	Structure	Purity	Spectroscopic Properties	Cat. No.
Rubrene		sublimed grade	$\lambda_{\text{max}} = 299 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$ in tetrahydrofuran	551112-100MG 551112-500MG
Bathocuproine		sublimed grade 99.99% trace metals basis	$\lambda_{\text{max}} = 277 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{em}} = 386 \text{ nm}$ in tetrahydrofuran	699152-500MG
Tris[2-phenylpyridinato- C^2,N]iridium(III) (Ir(ppy) ₃)		sublimed grade	$\lambda_{\text{max}} = 282 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{em}} = 507 \text{ nm}$ in chloroform	694924-250MG
Tris[1-phenylisoquinoline- C^2,N]iridium(III) (Ir(piq) ₃)		sublimed grade	$\lambda_{\text{max}} = 324 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$ in tetrahydrofuran	688118-250MG
Tris(dibenzoylmethane) mono(1,10-phenanthroline)europium(III) (Eu(dpm) ₃ (phen))		sublimed grade	$\lambda_{\text{max}} = 228 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$ in tetrahydrofuran	538965-250MG
Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq ₃)		sublimed grade 99.995% trace metals basis	$\lambda_{\text{max}} = 259 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{em}} = 519 \text{ nm}$	697737-1G
Copper(II) phthalocyanine (CuPc)		sublimed grade	$\lambda_{\text{max}} = 678 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{em}} = 404 \text{ nm}$	546674-1G
		triple-sublimed grade >99.99% trace metals basis	$\lambda_{\text{max}} = 678 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{em}} = 404 \text{ nm}$	702854-500MG

導電性材料

導電性高分子およびモノマー化合物の最新リストは sigma-aldrich.com/organicelectronics-jp をご覧ください。

Name	Structure	Form (%)	Conductivity (S/cm)	Cat. No.
Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT/PSS)		2.2-2.6% in H ₂ O	150 (18 μm film thickness)	655201-5G 655201-25G
		1.3 wt % dispersion in H ₂ O	1	483095-250G
		2.8 wt % dispersion in H ₂ O	~ 1x10 ⁻⁵	560596-25G 560596-100G

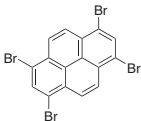
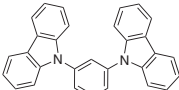
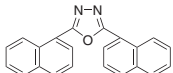
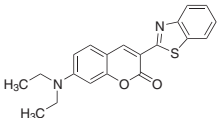
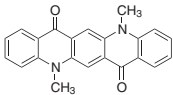
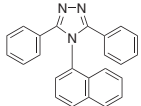
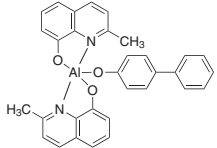
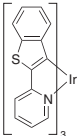
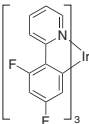
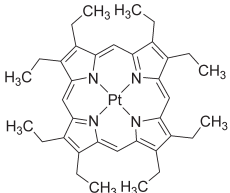
有機溶媒可溶性 PEDOT も取り扱っております。詳しくは sigma-aldrich.com/organicelectronics-jp をご覧ください。

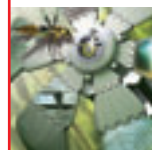
Poly(thiophene-3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-2,5-diyl), sulfonated solution		≥99.99, 2% in ethylene glycol monobutyl ether/water, 3:2 (Plexcore® OC 1200)	-	699780-25ML
		≥99.99, 2% in 1,2-propanediol/isopropanol (Plexcore® OC 1100)	-	699799-25ML

*Plexcore is a registered trademark of Plextronics, Inc.

有機 EL 用材料

有機 EL 関連化合物の最新リストは sigma-aldrich.com/organicelectronics-jp をご覧ください。

Name	Product Description	Structure	Spectroscopic Properties	Cat. No.
1,3,6,8-Tetrabromopyrene	Synthetic building block for the creation of blue to green OLED emitters		-	717274-5G
1,3-Bis(<i>N</i> -carbazolyl)benzene (mCP)	Material for use as a phosphorescent host material		$\lambda_{\text{max}} = 292, 338 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{em}} = 345, 360 \text{ nm}$ in tetrahydrofuran	701874-5G
2,5-Bis(1-naphthyl)-1,3,4-oxadiazole (BND)	Organic electronic material useful as an electron transporter in organic light emitting diodes (OLEDs).		-	698202-5G
Coumarin 6	Material used as Green Dopant		$\lambda_{\text{max}} = 443 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{em}} = 494 \text{ nm}$ in tetrahydrofuran	546283-100MG
5,12-Dihydro-5,12-dimethylquino[2,3- <i>b</i>]acridine-7,14-dione (DMQA)	When used as the emissive dopant in an Alq host layer, DMQA provides improved operational stability.		$\lambda_{\text{max}} = 295 \text{ nm}$ in methylene chloride	557587-500MG
3,5-Diphenyl-4-(1-naphthyl)-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole (TAZ)	Electron Transport Layer (ETL) material		$\lambda_{\text{max}} = 264 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{em}} = 367 \text{ nm}$ in dichloromethane- d_2	703761-1G
Bis(8-hydroxy-2-methylquinoline)-(4-phenylphenoxy)aluminum (BALq)	Electron Transport Layer (ETL) material		$\lambda_{\text{max}} = 259 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{em}} = 334, 477 \text{ nm}$ in tetrahydrofuran	704571-5G
Tris[2-(benzo[<i>b</i>]thiophen-2-yl)pyridinato- C^3,N]iridium(III) (<i>fac</i> -Ir(btpy) ₃)	OLED triplet emitter (red).		$\lambda_{\text{max}} = 324 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{em}} = 595 \text{ nm}$	680877-250MG
Tris[2-(4,6-difluorophenyl)pyridinato- C^2,N]iridium(III) (Ir(Fppy) ₃)	OLED triplet emitter (blue).		$\lambda_{\text{max}} = 347 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{em}} = 480 \text{ nm}$ in chloroform	682594-250MG
Platinum octaethylporphyrin (PtOEP)	OLED triplet emitter (red).			673625-100MG

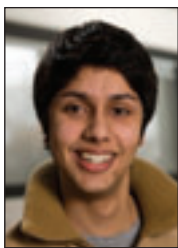


有機半導体レーザー材料

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

単一分子エレクトロニクスと自己組織化



Kasper Moth-Poulsen, Titoo Jain, Jakob Kryger Sørensen and Thomas Bjørnholm*
Nano-Science Center & Department of Chemistry,
University of Copenhagen,
Universitetsparken 5, 2100 Copenhagen, Denmark
*E-mail: tb@nano.ku.dk

はじめに

「単一分子エレクトロニクス」とは、1つの分子を基本的なビルディングブロックとして電子回路を構築する試みのことです。この概念は、理論としては1970年代に考えられ¹、1990年代中ごろから多くの単分子トランジスタの実験室レベルでの作製が盛んになりました^{2,4}。この研究は、「ナノメートルの長さスケールにおける電子輸送現象に対する基本的な学術的興味」と、「現在のトップダウン半導体技術に対する代替策としての分子自己組織化材料の開発」の2つによって支えられています^{5,6}。これまでのところ、この分野では単一分子内における電子輸送測定向けの評価用部品の開発が中心です。典型的な例では、極細ワイヤはトップダウン・リソグラフィ技術によって作製されます。そしてこのワイヤに、機械的もしくは十分な強さの電流を印加することで注意深く2本のワイヤに分割し、ナノメートル幅の隙間（ナノギャップ）を作ります^{7,8}。このナノギャップに、気相プロセスまたは溶液プロセスの自己組織化によって目的の分子を結合させます。電極物質（金など）との化学結合は、一般にメルカプト基またはアミノ基を介して形成され、しばしば化学的「alligator clip」と呼ばれています⁹。これらの研究から、分子と電極との界面における結合は原子レベルでの精度が極めて重要であることが明らかになっています。たとえば、接点部分において1つの原子が変化しただけでも、単一分子の導電特性が最大5桁も変化することがあります¹⁰。現代のシリコンベースのコンピュータチップは、 $10^6 \sim 10^9$ 個の能動素子で構成されていますが、単一分子による分子エレクトロニクスは、現在のところまだ単独のデバイスレベルで再現性のある測定結果を得ることを目標としている段階です。したがって、デバイス製造法と分子・電極間の接触方法に大きな進展が必要であり、複数の分子コンポーネントを1回の実験で集積できるようにする方法の開発がこの分野の課題の1つです。本稿では、自己組織化によって単一分子回路を作製する新しい方法と、コペンハーゲン大学ナノ科学センターの最近の研究に基づく、分子と電極間の界面の化学的制御方法についてご紹介します^{4,10-16}。

空気-水界面での自己組織化

空気-水界面での自己組織化には、いわゆる Langmuir-Blodgett (LB) 法と呼ばれる方法が用いられ、これまで分子やナノ粒子の特有な挙動に関する多くの知見が明らかになってきました。この方法は、水-空気界面に単分子層を形成する両親媒性分子を利用します。表面張力を調節することで分子が2次元構造を形成し、X線反射率測定や微小角入射X線回折 (GIXD)、単純な走査プローブ法などの方法で容易に測定が可能です。近年、金ナノ粒子はさまざまなナノ構造のビルディングブロックとして利用されることが多くなりました^{6,16}。ここでは、保護チオール（一般的にはドデカンチオール (Aldrich 製品番号 471364)）の存在下、2相系において Au(III) を NaBH_4 で還元する、いわゆる Brust 法によって1~2 nm の金ナノ粒子を調製しました¹⁷。次に、自己組織化による金ナノワイヤを作製するために、金ナノ粒子を Langmuir-Blodgett 膜作製用トラフ内の水面上に拡散させました。DPPC¹⁸ (Aldrich 製品番号 D206555) や両親媒性高分子¹²などの適切な界面活性剤と共に分散させることで、金ナノ粒子は「ワイヤ」や複雑に入り組んだ「迷路構造」を形成します (図1)。調製したナノワイヤをオリゴ(フェニレン-ビニレン) (OPV) 溶液に加えることで電子特性の測定が可能になり、単一分子の導電率を見積もることができます¹³。Tao らの最近のレビューでは、無機ナノ粒子の自己組織化における空気-水界面の利用について考察されています¹⁹。

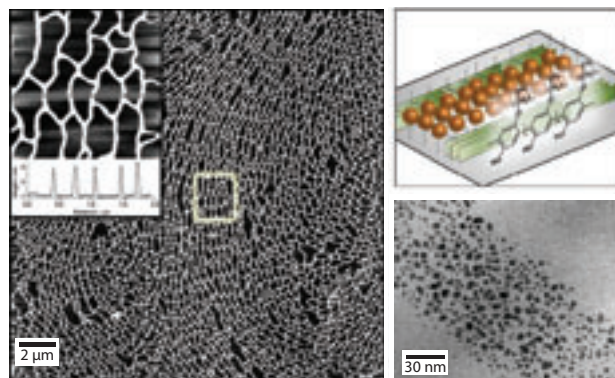


図1. 金ナノ粒子の自己組織化迷路構造。この構造は、金ナノ粒子と両親媒性高分子を共に分散させることによって空気-水界面で作製されました。迷路構造のAFM画像(左)と自己組織化プロセスの概念図(右上)、および金ナノ粒子からなるワイヤの高解像度TEM写真(右下)¹²。

単一分子によって接続された自己組織化ナノギャップ

分子エレクトロニクスにおける重要な課題の1つに、単一分子が結合した1~2 nmのナノギャップを作製することが挙げられます。最近の報告では、「分子スケール(1~2 nm)」と単純なリソグラフィ技術によって容易に作製できる「マイクロメートルスケール」の橋渡しに、金ナノロッドが用いられています¹¹。金ナノロッドは、合成の容易さ、その独自の形状によって変化する光学特性、生化学イメージングの可能性²⁰、および医学への応用²¹などから近年大きな関心を集めています。最も広く使用されている調製方法は、Murphyらが初めて報告した種結晶媒介-界面活性剤支援合成法です²²。概略を説明すると、まず、クエン酸水溶液中でHAuCl₄(Aldrich 製品番号 484385)をNaBH₄(Aldrich 製品番号 480886)によって還元して、クエン酸で安定化された金ナノ粒子種結晶を調製します。次に、この種結晶を界面活性剤CTAB(Aldrich 製品番号 H9151)、HAuCl₄、およびアスコルビン酸(Aldrich 製品番号 A5960)を含む結晶成長用の溶液に加えます。こうすることで、特定の結晶成長条件と精製方法によって4~25のアスペクト比を持つ種々の金ロッドの作製が可能です^{23,24}。合成を成功させるための重要な条件は、適切なグレードのCTAB界面活性剤²⁵(Aldrich 製品番号 H6269)を使用すること、正確な温度制御、およびよく洗浄されたガラス器具を用いることです。一方、金ナノロッド二量体は、金ナノ粒子種結晶を成長させる前に、チオールで末端修飾された水溶性ポリエチレングリコール(HS-PEG-SH)を加えることで作製できます。HS-PEG-SHの濃度を正確に調節することで、金ナノロッド二量体の合成条件を最適化できます。HS-PEG-SH濃度をより低くすると、高い確率で単一分子を2つのナノロッド間のリンカーとして機能させる(図2)ことができます¹¹。

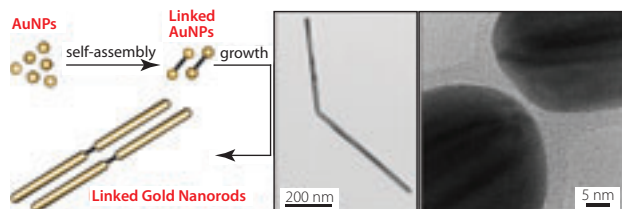


図2. 結合した金ナノロッドの合成を表した模式図(左)。結合した金ナノロッドの異なる倍率でのTEM画像(右)¹¹。

一方、別の実験(図3)では金ロッドの電子特性を評価しました。まず、金ナノ粒子でコーティングされた酸化スズナノワイヤに、自己組織化によって金ナノロッドを結合させました。この自己組織化には、非常に低いトンネル障壁を持つ興味深い分子であり²⁶、分子エレクトロニクスの実験に広く使用されている、末端がチオールでキャップされたオリゴ(フェニレンビニレン)(OPV)を用いました^{4,10}。次に、導電性原子間力顕微鏡(C-AFM)を使用してOPV分子の電子特性を測定しました。1つ目の電極である金ナノロッド上に導電性AFMチップを直接取り付け、一方、OPV分子を用いた電子回路を閉じるために容易に接続可能な、ナノロッドに比べて非常に大きな酸化スズナノワイヤを2つ目の電極として用いました(図3)。この回路のI-V特性が、OPV分子で以前に得られたものと似た特徴的な性質を示したことも、金ナノロッドが分子スケールとマイクロメートルスケールとのギャップを橋渡しする有望な候補材料であることを裏付けています。

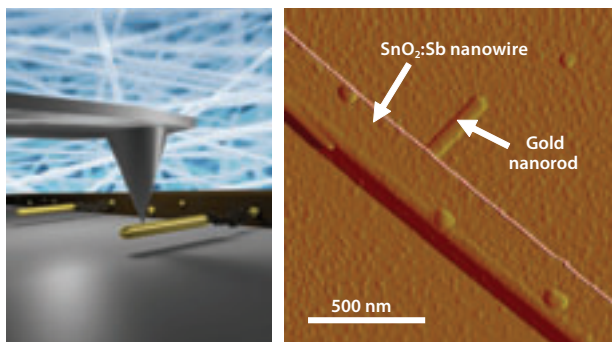


図3. 導電性AFMチップによって単一または数個の分子を測定している様子を描いた想像図(左)と、チオールで末端がキャップされたオリゴ(フェニレンビニレン)分子の媒介によって酸化スズナノワイヤへ自己組織化した金ナノロッドのAFM画像(右)¹⁴。

接触点としての分子構造を持つ導電性分子の合成

結合しているチオールの位置や表面の原子構造のわずかな変化が、電子特性に大きな差を生む可能性があることから、分子と電極表面間の接点の制御が課題になっています²⁷。そこで、チオールの代わりにC₆₀が固定基として導入されました。C₆₀分子の持つ複数の結合サイトによって表面と強く接触できるため、制約となるトンネル障壁が分子と電極間の接触界面から分子内の化学結合に移るため、界面における接触状態の重要性が低くなります。その結果、各種C₆₀誘導体の化学合成によって接触状態を制御できるようになります(図4)。この概念を利用したデバイスにおける最初の電子特性の測定が、Martinらによって報告されています¹⁵。彼らはbreak junction法によって単一分子の測定を行い、分子の主要な特徴の1つとして、室温であっても単一分子の接合が極めて高い安定性を持つことを明らかにしています。



図4. 「Würster's Blue」誘導体とC₆₀によるalligator clip分子の合成¹⁵

C₆₀で両端を固定された構造の分子(1,4-ビス(フレロ[d]ピロリジン-1-イル)ベンゼン)を、*in-situ*生成したアゾメチンイリドとフラレーンの炭素二重結合との[2+3]付加環化反応によって合成しました。この反応は、Prato反応として知られています²⁸。簡単に説明すると、N,N'-(1,4-フェニレン)ビスグリシンとパラホルムアルデヒド(Aldrich 製品番号 158127)を1,2-ジクロロベンゼン(Aldrich 製品番号 240664)中で超音波処理した後、C₆₀の1,2-ジクロロベンゼン溶液に加えます。この溶液を6時間還流し精製することで、28%の収率で黒色の目的化合物が得られます(図4)¹⁵。

結論

個々の分子に本質的に備わっている電荷輸送機構の測定を可能にするためには、電極と分子との結合位置の正確な制御が大きな課題の1つです。そのために、金属-分子界面を共有結合的に規定される分子構造の一部としてあらかじめ定義するために、C₆₀を用いた新しい固定基を導入することで原子スケールの精度を得る方法が検討されています。もう1つの課題は、デバイスごとにわずか1つの分子接合しか実現できていない点です。このため、個々にアドレス可能な構成部品を多数持つ分子回路の実現が強く望まれています。これらの課題を克服するために、Langmuir-Blodgett法や複雑な回路の作製法として期待されているその他の自己組織化に基づく方法などの化学的ボトムアップ作製方法が用いられています。その1つに、ナノギャップに直接結合し、かつ、水溶液中の単純な化学反応を利用して調製される分子と電極（金ナノロッド）とのボトムアップ合成方法があります。

References:

- (1) Aviram, A.; Ratner, M. A. *Chem Phys. Lett.* **1974**, 29, 277-283.
- (2) Reed, M. A.; Zhou, C.; Muller, C. J.; Burgin, P.; Tour, J. M. *Science* **1997**, 278, 252-254.
- (3) Joachim, C.; Gimzewski, J. K.; Schlittler, R. R.; Chavy, C. *Phys. Rev. Lett.*, **1995**, 74, 2102-2105.
- (4) Moth-Poulsen, K.; Bjørnholm, T. *Nature Nanotech* **2009**, 4(9), 551-556.
- (5) Smits, E. S. G. *et al. Nature*, **2008**, 455, 956-959.
- (6) Westerlund, F.; Bjørnholm, T. *Curr. Opin. Colloid In.* **2009**, 14, 126-134.
- (7) Martin, C. A.; Ding, D.; van der Zant, H. S. J.; van Ruitenbeek, J. M. *New J. Phys.* **2008**, 10, 065008.
- (8) Prokopuk, N.; Son, K.-A. *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, 20, 374116.
- (9) Pearson, D. L.; Tour, J. M. *J. Org. Chem.* **1997**, 62 (5), 1376-1387.
- (10) Danilov, A.; Kubatkin, S.; Kafanov, S.; Hedegard, P.; Stühr-Hansen, N.; Moth-Poulsen, K.; Bjørnholm, T. *Nano Letters* **2008**, 8 (1) 1-5.
- (11) Jain, T.; Westerlund, F.; Johnson, E.; Moth-Poulsen, K.; Bjørnholm, T. *ACS Nano*. **2009**, 3 (4), 828-834.
- (12) Hansen, C.; Westerlund, F.; Moth-Poulsen, K.; Ravindranath, R.; Valiyaveetil, S.; Bjørnholm, T. *Langmuir* **2008**, 24, 3905-3910.
- (13) Hassenkam, T.; Moth-Poulsen, K.; Stühr-Hansen, N.; Nørgaard, K.; Kabir, M. S.; Bjørnholm, T. *Nano Letters* **2004**, 4 (1), 19.
- (14) Tang, Q.; Tong, Y.; Jain, T.; Hassenkam, T.; Wan, Q.; Moth-Poulsen, K.; Bjørnholm, T. *Nanotechnology* **2009**, 20 (24), 245205.
- (15) Martin, C. A.; Ding, D.; Sørensen, J. K.; Bjørnholm, T.; van Ruitenbeek, J. M.; van der Zant, H. S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13198-13199.
- (16) Nørgaard, K.; Bjørnholm, T. *Chem. Commun.* **2005**, 1812.
- (17) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801.
- (18) Hassenkam, T.; Nørgaard, K.; Iversen, L.; Kiely, C. J.; Brust, M.; Bjørnholm, T. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1126.
- (19) Tao, A. R.; Huang, J. X.; Yang, P. D. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41 (12) 1662-1673.
- (20) Murphy, C. J.; Gole, A. M.; Hunyadi, S. E.; Stone, J. W.; Sisco, P. N.; Alkilany, A. *Chem. Commun.* **2008**, 5, 544-557.
- (21) Huang, X.; Jain, P. K.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. *Lasers Med. Sci.* **2008**, 23, 217-228.
- (22) Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1389-1393.
- (23) Gao, J.; Bender, C. M.; Murphy, C. J. *Langmuir* **2003**, 19, 9065-9070.
- (24) Grzelczak, M.; Perez-Juste, J.; Mulvaney, P.; Liz-Marzan, L. M. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1783-1791.
- (25) Smith, D. K.; Korgel, B. A. *Langmuir* **2008**, 24, 644-649.
- (26) Moth-Poulsen, K.; Patrone, L.; Stühr-Hansen, N.; Christensen, J. B.; Bourgoin J.-P.; Bjørnholm, T. *Nano Lett.* **2005**, 5 (4): 783-785.
- (27) (a) Moore, A. M.; Dameron, A. A.; Mantooth, B. A.; Smith, R. K.; Fuchs, D. J.; Cizek, J. W.; Maya, F.; Yao, Y.; Tour, J. M.; Weiss, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1959-1967. (b) Ulrich, J.; Esrail, D.; Pontius, W.; Venkataraman, L.; Millar, D.; Doerrer, L. H. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 2462-2466. (c) Li, C.; Pobelov, I.; Wandlowski, T.; Bagrets, A.; Arnold, A.; Evers, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 318-326.
- (28) Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9798-9799.

自己組織化材料

自己組織化材料の最新リストは sigma-aldrich.com/micronano-jp をご覧ください。

単官能性チオール化合物

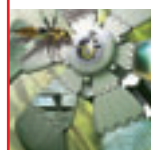
Name	Chain Length	Structure	Purity/Concentration	Cat. No.
Cyclohexanethiol	■		97%	C105600-25G C105600-100G
1-Adamantanethiol	■		95%	659452-5G
NanoThinks™ 8	■		5 mM in ethanol	662208-100ML
1-Decanethiol	■		99%	705233-1G
1,1',4,4'-Terphenyl-4-thiol	■		97%	708488-500MG
1-Dodecanethiol	■		≥98%	471364-100ML 471364-500ML 471364-2L 471364-18L
1-Hexadecanethiol	■		99%	674516-500MG
NanoThinks™ 18	■		5 mM in ethanol	662194-100ML
(11-Mercaptoundecyl) tri(ethylene glycol) monomethyl ether	■		≥95%	717002-250MG
(11-Mercaptoundecyl) hexa(ethylene glycol) monomethyl ether	■		≥95%	716995-250MG

Chain Length Key: ■ 0-5 ■ 6-10 ■ 11-15 ■ 16+

二官能性チオール化合物

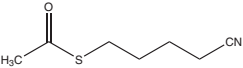
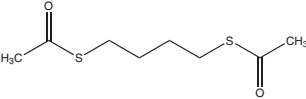
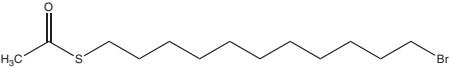
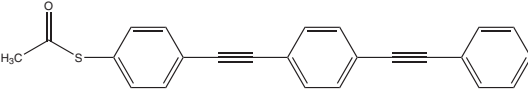
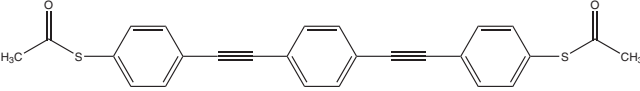
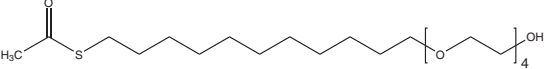
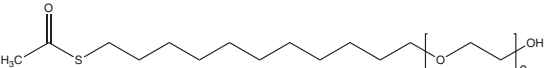
Name	Chain Length	Structure	Purity/Concentration	Cat. No.
3-Mercaptopropionic acid	■		≥99%	M5801-5G M5801-100G M5801-500G
3-Mercapto-1-propanol	■		95%	405736-1G 405736-5G
4-Cyano-1-butanethiol	■		97%	692581-500MG
1,6-Hexanedithiol	■		96%	H12005-5G H12005-25G
8-Mercaptooctanoic acid	■		95%	675075-1G
NanoThinks™ THIO8	■		5 mM in ethanol	662615-100ML
8-Mercapto-1-octanol	■		98%	706922-1G
2,2'-(Ethylenedioxy) diethanethiol	■		95%	465178-100ML 465178-500ML
4,4'-Dimercaptostilbene	■		>96%	701696-100MG
6-(Ferrocenyl)hexanethiol	■		-	682527-250MG
11-Bromo-1-undecanethiol	■		99%	701335-250MG
11-Amino-1-undecanethiol hydrochloride	■		99%	674397-50MG
11-Mercapto-1-undecanol	■		99%	674249-250MG
12-Mercapto-dodecanoic acid	■		99%	705241-500MG
p-Terphenyl-4,4"-dithiol	■		96%	704709-1G
NanoThinks™ ACID16	■		5 mM in ethanol	662216-100ML
Triethylene glycol mono-11-mercaptoundecyl ether	■		95%	673110-250MG
(11-Mercaptoundecyl) tetra(ethylene glycol)	■		95%	674508-250MG
(11-Mercaptoundecyl) hexa(ethylene glycol)	■		95%	675105-250MG

Chain Length Key: ■ 0-5 ■ 6-10 ■ 11-15 ■ 16+



単分子エレクトロニクスと自己組織化

保護チオール化合物

Name	Chain Length	Structure	Purity	Cat. No.
S-(4-Cyanobutyl) thioacetate	■		97%	694754-1G
1,4-Butanedithiol diacetate	■		97%	558826-1G 558826-5G
S-(11-Bromoundecyl) thioacetate	■		95%	706930-1G
S-[4-[2-[4-(2-Phenylethynyl)phenyl]ethynyl]phenyl] thioacetate	■		≥95%	718378-100MG
S,S'-[1,4-Phenylenebis(2,1-ethynediyl-4,1-phenylene)] bis(thioacetate)	■		≥95%	718351-100MG
[11-(Methyl-carbonylthio)undecyl] tetra(ethylene glycol)	■		95%	674176-250MG
Hexa(ethylene glycol) mono-11-(acetylthio)undecyl ether	■		95%	675849-250MG

Chain Length Key: ■ 0-5 ■ 6-10 ■ 11-15 ■ 16+

金ナノ構造

金ナノ粒子

Name	Physical Form	Particle Size (nm)	Cat. No.
Gold	nanopowder, HAuCl ₄	particle size <100	636347-1G
Gold colloid	dispersion nanoparticles, ~ 0.01% ~ 1 A ₅₂₀ units/mL	mean particle size 17 - 23 (monodisperse) particle size 20	G1652-25ML
	dispersion nanoparticles, ~ 0.01% ~ 1 A ₅₂₀ units/mL	mean particle size 8.5 - 12.0 (monodisperse) particle size 10	G1527-25ML
	dispersion nanoparticles, ~ 0.01% ~ 1 A ₅₂₀ units/mL	mean particle size 3.0 - 5.5 (monodisperse) particle size 5	G1402-25ML
Octanethiol functionalized gold nanoparticles	solution, 2 % (w/v) in toluene	particle size 2 - 4 DLS)	660426-5ML
Dodecanethiol functionalized gold nanoparticles	solution, 2 % (w/v) in toluene	particle size 3 - 5 TEM)	660434-5ML
	dispersion, 0.01% in toluene	particle size 3 - 6	54349-10ML-F

未修飾金ナノロッド

Name	Absorption	Physical Form	Diam. × L (nm)	Cat. No.
Gold nanorods	780 nm	dispersion, 35 µg/mL in H ₂ O	10 × 38	716812-25ML
	808 nm	dispersion, 36 µg/mL in H ₂ O	10 × 41	716820-25ML
	850 nm	dispersion, 35 µg/mL in H ₂ O	10 × 45	716839-25ML
	550 nm	dispersion, 171 µg/mL in H ₂ O	25 × 34	716847-25ML
	600 nm	dispersion, 235 µg/mL in H ₂ O	25 × 44	716855-25ML
	650 nm	dispersion, 150 µg/mL in H ₂ O	25 × 60	716863-25ML
Gold microrods	-	dispersion, 50 µg/mL in H ₂ O	200 × 1000	716960-10ML

修飾金ナノロッド

Name	Absorption	Physical Form	Diam. × L (nm)	Cat. No.
Gold nanorods, amine terminated	808 nm	dispersion, 0.9 mg/mL in H ₂ O	10 × 41	716871-1ML
Gold nanorods, carboxyl terminated	808 nm	dispersion, 0.9 mg/mL in H ₂ O	10 × 41	716898-1ML
Gold nanorods, methyl terminated	808 nm	dispersion, 0.9 mg/mL in H ₂ O	10 × 41	716901-1ML

触媒金ナノロッド

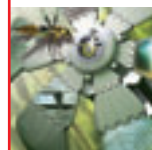
Name	Absorption	Physical Form	Diam. × L (nm)	Cat. No.
Gold nanorods, palladium coated	700 nm	dispersion, 100 µg/mL in H ₂ O	25 × 75	716928-10ML
Gold nanorods, platinum coated	700 nm	dispersion, 100 µg/mL in H ₂ O	25 × 75	716936-10ML

金ナノワイヤ

Name	Physical Form	Diam. × L (nm)	Cat. No.
Gold nanowires	dispersion, 0.6 mg/mL in H ₂ O	30 × 4,500	716944-10ML
	dispersion, 0.5 mg/mL in H ₂ O	30 × 6,000	716952-10ML

金ナノ粒子前駆体化合物

Chemical Structure	Name	Cat. No.
AuCl ₃	Gold(III) chloride, ≥99.99% trace metals basis	379948-250MG 379948-1G
HAuCl ₄	Gold(III) chloride, 99.99% trace metals basis	484385-10G 484385-50G
HAuCl ₄ · xH ₂ O	Gold(III) chloride, 99.999% trace metals basis	254169-500MG 254169-5G
HAuCl ₄ · 3H ₂ O	Gold(III) chloride, ≥99.9% trace metals basis	520918-1G 520918-5G 520918-25G
AuCl ₃ K	Potassium gold(III) chloride, 99.995% trace metals basis	450235-250MG 450235-1G





Nanomaterials

アルドリッチでは、幅広い種類の無機ナノ粒子やナノ粒子分散溶液を取り扱っております。Material Matters Vol.4, No.1では、「ナノ材料とその合成方法」と題した特集記事と弊社ナノ材料の紹介が記載されております。

弊社Webサイトでは、無機・有機金属化合物製品を「周期表」で検索できます。
www.sigma-aldrich.com/nano-jp からお試しください!



SIGMA-ALDRICH®

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcpj@sial.com

材料科学の基礎

Material Matters™ Basics

日本国内の第一級材料科学研究者の方々に

- ・研究レビュー
 - ・論文や一般書籍にはない情報が詰まった実験ノート
- を執筆していただきます。



「実験を始めたばかりの学生」
「異分野へ挑戦される研究者」
の皆様にも最適！

創刊号は「有機 EL 素子の基礎およびその作製技術」

執筆：九州大学 八尋正幸先生、安達千波矢先生

材料科学研究のためのAldrich季刊テクニカルニュースレター

Material Matters™

世界の第一線研究者による最新トピックスやレビューをご紹介します

バックナンバータイトル

- | | |
|-----------------------|------------------------|
| ●ナノ材料の応用最前線 (2-1) | ●代替エネルギー (3-4) |
| ●有機エレクトロニクス (2-3) | ●ナノ材料とその合成方法 (4-1) |
| ●3次元ナノおよびマイクロ構造 (3-1) | ●先端セラミック材料 (4-2) |
| ●ナノスケール表面改質 (3-2) | ●有機および分子エレクトロニクス (4-3) |
| ●生体材料 (3-3) | |



定期送付のお申し込みは下記 URL から

<http://www.sigma-aldrich.com/mscatalog-jp>

または、「Material Matters (Basics) 定期送付希望」と明記の上、sialjp@sial.com へ電子メールにてご連絡ください。

・本カタログに掲載の製品及び情報は2009年12月1日現在の内容であり、掲載の品目、製品情報、価格等は予告なく変更される場合がございます。
最新の情報は、弊社Webサイト (sigma-aldrich.com/japan) をご覧ください。
・掲載価格は希望納入価格(税別)です。詳細は販売代理店様へご確認ください。
・弊社の試薬は試験研究用のみを目的として販売しております。医薬品、家庭用その他試験研究以外の用途には使用できません。

SIGMA-ALDRICH®

シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社

〒140-0002 東京都品川区東品川2-2-24 天王洲セントラルタワー4F

製品に関するお問い合わせは、弊社テクニカルサポートへ

TEL: 03-5796-7330 FAX: 03-5796-7335

E-mail: sialjpts@sial.com

在庫照会・ご注文方法に関するお問い合わせは、弊社カスタマーサービスへ

TEL: 03-5796-7320 FAX: 03-5796-7325

<http://www.sigma-aldrich.com/japan>

お問い合わせは下記代理店へ