

## 第 23 回京都賞記念ワークショップ 先端技術部門

### 「有機半導体と 60 年—基礎科学から先端技術に—」

井口 洋夫

この度は、私の京都賞受賞記念のワークショップ「有機半導体・伝導体の新たな展開」に参加出来、非常に嬉しいことです。

このワークショップでは、私の話題提供の副題のように基礎科学から先端技術に変貌した有機半導体・伝導体の近況を、是非聴かせて戴きたいと思います。

最初に、私の率直な気持ちを述べさせて戴きます。京都賞を受賞できましたこと自体、全く予想して居りませんでした。その知らせを受けた時は、非常に嬉しいことですが、自分自身驚いたことも事実です。

それ以上に、その受賞部門が先端技術部門と聴くに及んで、その感を一層深くしました。そして更に、受賞理由の説明の中に、「その根幹の研究」とされており、私達の業績を徹底的に調査して下さり評価して下さい下さった方々に、深い敬意を持たせて戴いております。

#### 1. はじめに

私が、なぜ縮合多環芳香族化合物の電気伝導性を求めようとしたか？については、

- 井口洋夫、東レリサーチセンター報告 *The TRC News* **84 July**. (2003) 1 頁
- 井口洋夫、*The Discovery of Organic Semiconductors. Its Light and Shadow. Organic Electronics*, **7**, 62 (2006)

で報告する機会が与えられました。ここではその概略を述べます。

私は大学三年生（後期学生）になった時、コロイド科学の研究室に入りました。そこで、固体コロイドの一つ、炭素粉末の電気抵抗の測定を研究課題として、私の長い化学実験研究を開始することになりました。戦後間もない昭和 22 年 4 月のことでした。その実験では炭素粒子間の電子移動が、いとも容易に起ることを知りました。そして両者の分子構造の類似性から、縮合多環芳香族化合物の伝導性に突き進みました。その際の研究の流れを実験的展開を中心に上記の論文に記述しました。

そして、その伝導性が、無機半導体と同様の“半導体性の電気物性を持つ”との思考から、1954 年欧文日本化学会誌 (*Bull. Chem. Soc. Japan*) に有機半導体という名称を提案して現在に至っています。

その後の 50 年間に、有機半導体分野へ研究者・技術者の参加が増加し、そのリーダ

一の方が今日のワークショップに参加下され、“新しい展開”を話して下さることは、非常にうれしいことです。

私はここでは、東大理学部化学教室（1947年—1961年）、東京大学物性研究所界面物性部門（1961年—1975年）、更に分子科学研究所物性化学部門（1975年—1997年）で、遂行した実験研究の内、今迄余り報告したことの無い電気物性以外の特性について述べ、多環芳香族化合物が属する“分子性結晶”についての話題提供をしたいと思っております。その中には将来の有機半導体展開に役立つ要素が含まれているかも知れないと思っております。

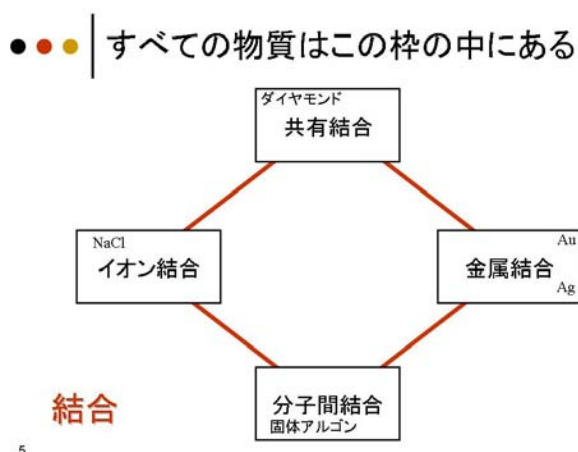
## 2. 分子性結晶 (Molecular Crystal) の特徴 —原点に立ち返って—

私の研究指針では、“化学は結合” “物理学は統計” そして“生物学は時間”で研究を進めました。その中で、化学を専攻した私は有機半導体の研究で一生を送ることとなりました。

化学物質は4種の結合から組立てられています。それは

- 共有結合
- イオン結合
- 金属結合
- 分子間力（分子間結合）

です。分子間力を分子間結合とするには、いささか抵抗があるかも知れません。現在知られている物質一億個を分類すると、図のようになります。この内、分子間結合によって組立てられている結晶が分子性結晶です。その代表例はアルゴン結晶でしょう。しかし、実際に我々が出会う物質は、殆ど全ての物質が、この4種の結合の混成によって組立てられています。



ここで取扱う多環芳香族化合物 (Polynuclear Aromatic Compounds 又は、Polycyclic Aromatic Compounds) も又、正確には完全な分子性結晶ではありません。分子間にごく僅かの $\pi$ 電子雲の重複があります。即ち、共有結合との混成があり、その結果微弱な伝導性があります。

しかし、基本的には、“分子”は独立しているとして取り扱っており、ここに分子性

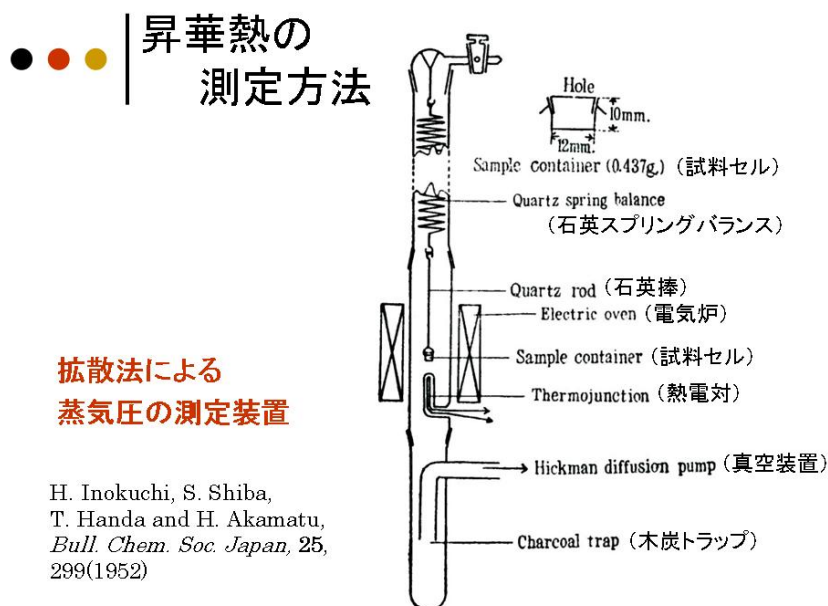
結晶の面白さの全てがあります。今迄何回ともなく言及した分子性結晶の特徴について、ここで改めて定量的に述べようと思います。

① 分子間力は弱く、真空蒸着法で薄膜形成が容易である。

これが分子性結晶の最も基本の特性である。しかしこの基本物性が案外忘れられている。それは、ここ 2~30 年間、真空蒸着の技術の進歩が激しく、金属も、イオン結晶も、共有結合結晶も、蒸着膜が作れる。しかし、そこでは、結合が一度切れて凝縮して固体になる時再結合していることを忘れてはいけないと思う。

多環芳香族化合物は分子性結晶であるからこそ、真空蒸着が適用出来、それを何度も繰返し実施することで高純度試料が得られ、有機半導体発見につながった。

その実験過程で、私達が分子間の結合エネルギーの測定に用いた時間は少なくなかった。しかし、その実験を通して得られた“分子間力”とはどんな力かを知り、分子性結晶の基本概念の形成には絶好の機会であった。



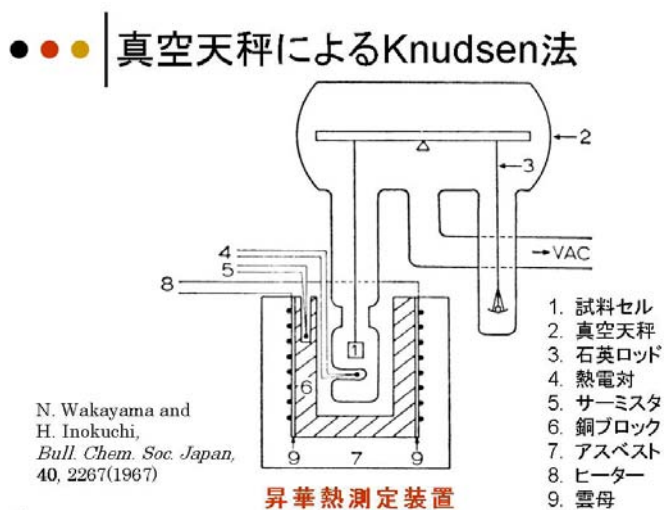
7

その結果は次の論文に発表した。

- 井口洋夫、縮合多環芳香族化合物の昇華熱 *日本化学会誌* **78**, 552 (1951)、和文
- 井口洋夫、芝祐邦、半田隆、赤松秀雄、Heats of Sublimation of Condensed Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **25**, 299 (1952)
- 若山信子、井口洋夫、Heats of Sublimation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Molecular Packings. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 2267 (1967)

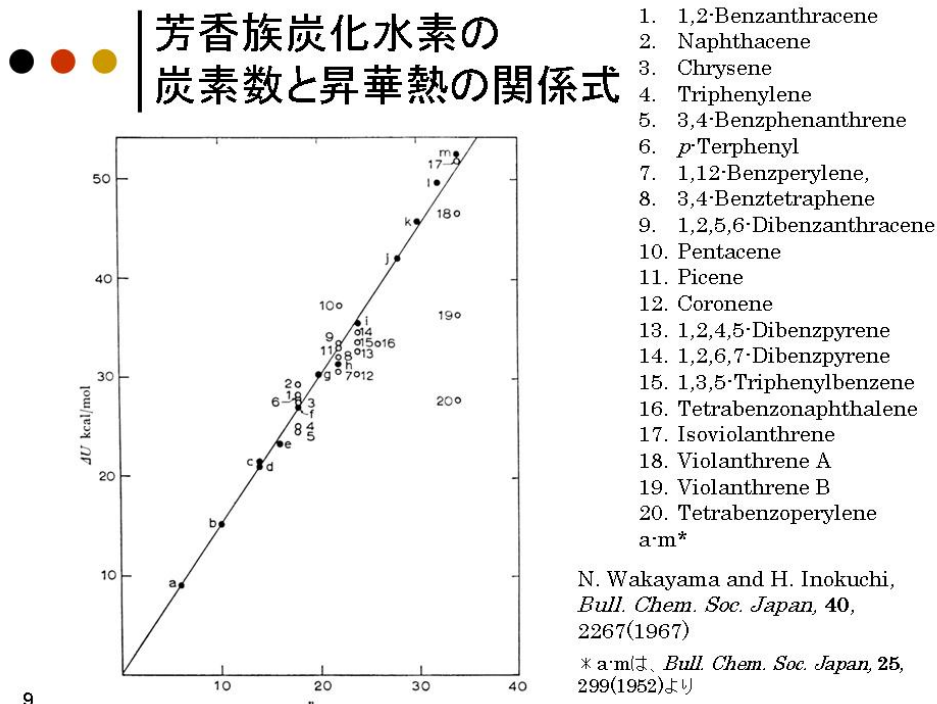
実験方法は約  $1\text{cm}^3$  の軽い容器に試料を入れて密封し、小さな穴から試料分子が拡散していく速さを測定する **Kundsen** 法という極めて古典的な手法であった。多数の多環芳香族炭化水素の試料を利用して、実験的に、炭化水素化合物間の結合エネルギー

を実測して得た。



8

その結果は、分子を構成する炭素1個あたり 1.5kcal/mol (1cal=4.2J) という加成性が成り立つということであった。特殊例として cata-condensed の炭化水素の naphthacene, pentacene では 1.62~1.69 kcal/mol と平均よりは高いこと、coronene など縮合度の高いものについては、1.3 kcal/mol と平均よりは小さいこと等を見出した。

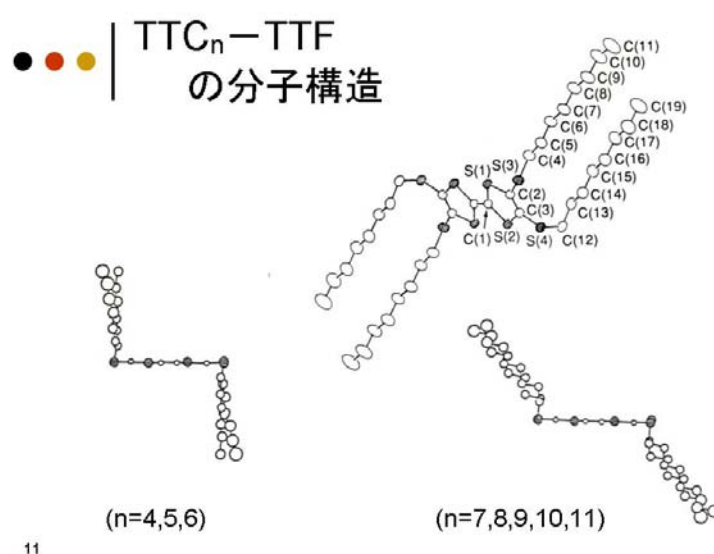


9

1980年代に入り TTF (tetrathafulvalene) を骨格にして、脂肪族の鎖状炭化水素

を 4 分子置換基として導入すると、単一分子であるのに、電導性を著しく高める結果を得た。この原因は、置換基中の炭素数の増加によって、隣接分子間の引力が増加し、分子間の距離が縮まる結果と考え、これを“分子ファスナー”化合物として取扱っている。

- 井口洋夫、齋藤軍治、呉培基 (P. Wu)、関一彦、T. B. Tang、森健彦、今枝健一、榎敏明、樋口芳樹、伊中浩治、安岡則武、A Novel Type of Organic Semiconductors, Molecular Fastener. *Chem. Letter*, 1263 (1986)
- 中野千賀子、今枝健一、森健彦、丸山有成、井口洋夫、岩沢尚子、齋藤軍治、Phase Transition of Tetrakis (octylthio) tetrathiafulvalene (TTC<sub>8</sub>-TTF) and Crystal Structure Analysis. *J. Mater. Chem.*, 1, 37 (1991)



それにも増して、分子間力は、分子性結晶の薄膜形成に必須の基本物性で、その実測は、分子デバイスを組立てるのに避けては通れない実験であり、これら分子間力の測定は分子性結晶の研究で見直されてよい分野と思っている。

② 分子一個が独立している。分子一個が素子になり得る。

極めて常識的なことを改めて取上げるのは、先端技術を競う今回の WS には相応しくない課題かも知れない。分子性結晶であれば、分子一個が独立しており、言葉を換えれば、分子一個を安定に取扱うこと (**handling**) が出来る。一個の分子が独自の機能を持てば、それが素子になり得る要素を持っているからである。

芳香族炭化水素を取扱ってきた者として、最近よく利用されるペンタセンは取扱い難い部類に入る。それは、cata-condensed aromatic hydrocarbons として、縮合の進行と共に不安定性が増し、横に 6 個の炭化水素 hexacene では、もはや安定には取り出せないのである。それが、デバイスの材料として脚光を浴びるようになっていることは、私自身、不思議にすら思っている。

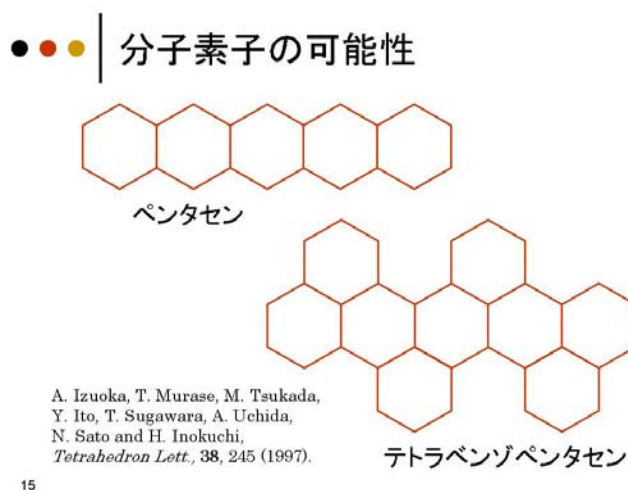
ところで、pentacene を骨格にもつことによって、同様な美しい青色の色調を持つ

tetrabenzopentacene に出会ったのは 1980 年であった。この化合物は photochromism を示し、光照射によって色を失い、加熱によって回復する。その変化が、酸素分子との反応に基づくペンタセン構造の崩壊であることを、結晶構造の立場で解いたのは 1997 年のことであった。

- 泉岡明、村瀬友英、塚田満由、伊藤裕子、菅原正、内田朗、佐藤直樹、井口洋夫、  
Crystal Structure and Thermodynamical Behavior of  
Tetrabenz[de,hi,op,st]pentacene Endroperoxide. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 245  
(1997).

この考え方を基本に、分子素子の可能性を提案したのは 1982 年の物性研 25 周年記念会での講演であった。

しかし、これを分子素子として実際に利用するためには分子を電子回路に組み込むためには分子と回線との接触が最難関の問題になるであろう。



15

③ 分子の特性が、その結晶（集合体）でも保たれる。

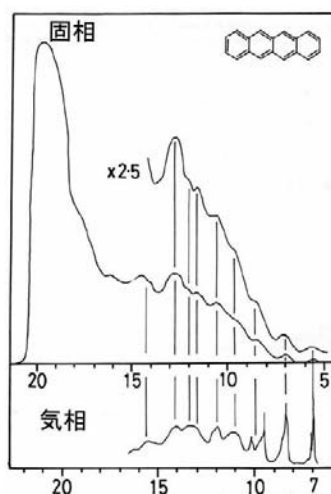
分子は独立を保っている。従って、その分子集合体でも分子本来の特性が保持される。これは本日の講演者である原田義也氏らによって、開発された光電子分光法によって確認され、分子集合の機構解明に大きく役立っている。

この手法は、その後大きく発展し、「分子結晶（薄膜を含めて）は、その分子自身の電子構造の特性を保持しつつ、固相を形成する。」を示し、分子の電子構造を詳細に研究することによって分子薄膜即ち分子デバイスの基盤を組立てられることを示している。

## ●●● | 分子性結晶の気相と固相の比較

ナフタセンの  
気相(分子)と固相(薄膜)の  
光電子分光スペクトル  
(入射光21.2eV)

T. Hirooka, K. Tanaka, K. Kuchitsu,  
M. Fujihira, H. Inokuchi, and Y.  
Harada *Chem. Phys. Lett.*, **18**, 390  
(1973).  
K. Seki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **171**,  
255 (1989).



17

その詳細は原田義也教授自らの講演で述べられるであろう。

- 広岡知彦、田中桂一、藤平正道、井口洋夫、原田義也、朽津耕三、Photoelectron Spectroscopy of Naphtacene Crystal in Vacuum Ultraviolet Region. *Chem. Phys. Lett.*, **18**, 390 (1973)
- 関一彦、Ionization Energies of Free Molecules and Molecular Solids. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **171**, 255 (1989)

#### ④ 分子集合体とディメンション

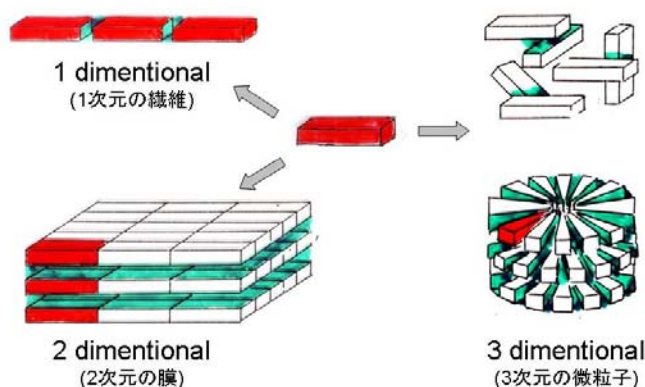
私はコロイド科学の研究室に所属したことは既に本稿の冒頭で触れた。

私は、コロイド科学は、ディメンションの科学と考えて取扱えると考えている。0次元が微粒子であり、1次元が繊維であり、2次元が面、即ち膜である。

分子一個が独立して取扱えることは、コロイド科学の対象としては大いに役立つ。即ち、「有機物質は粒子でも、繊維でも、また膜でも取扱える」と言うことが出来よう。一個の単位が小さい有機分子は、そのいずれにも展開できる。これを有効に生かして様々な特性を生み出させることが出来る。

私はこれを一括して、「有機材料はディメンションが変えられる」として、次の図を用いてその展開に期待している。

## ●●● | 分子集合体とディメンション



分子は一個のレンガ、その集合体で新しい機能が生まれる

18

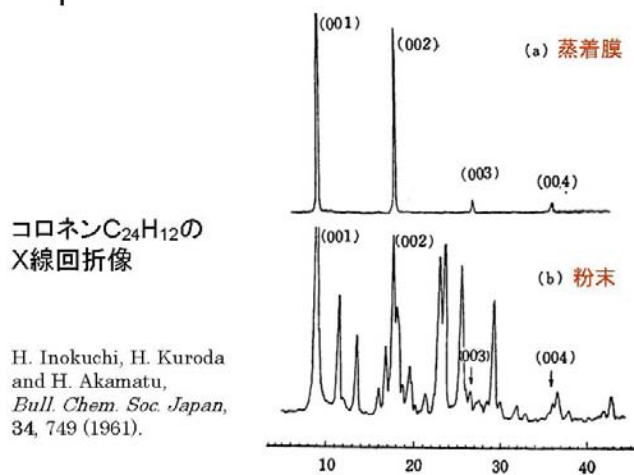
### ⑤ 分子の形は異方性を持ち、アモルファスにもなり易い

有機分子には様々の形態がある。はっきりいえることは、99%が異方性を持ち、等方性の分子（球形）は少ない。特に私が取扱っている多環芳香族化合物の分子は、板状や短冊状で、薄膜形成は、エピタキシャルな成長をし易く、高真空蒸着の場合、アモルファス性の膜をも作る。

50年近く前の実験で蒸着膜のデバイ・シェラー回折線の異常さは、全く予想外であって、その感激は忘れられない。この実験は故黒田晴雄氏との共同研究ではこの実験の唯一報のみ、共著になっているのも思い出である。

その結果を図で示そう。コロネン ( $C_{24}H_{12}$ ) とペリレン ( $C_{20}H_{12}$ ) の蒸着膜を作り、極めて薄い蒸着膜であったから、そのデバイ回折は、回折線は得られないと考えていた。しかし、分子が硝子板に対して垂直に配向したことを示す、非常に強い回折線が得られたのである。これは、現在の研究にも適応出来るエピタキシーと思っている。

## ●●● | 蒸着膜の定方位成長



19

尚、高真空（例えば  $10^{-7}$ Torr 程度）では、有機分子を蒸着すると、基板の上に蒸着した分子はその面上では動き得ず、従ってアモルファスの膜が得られることが多いことにも言及しておきたい。

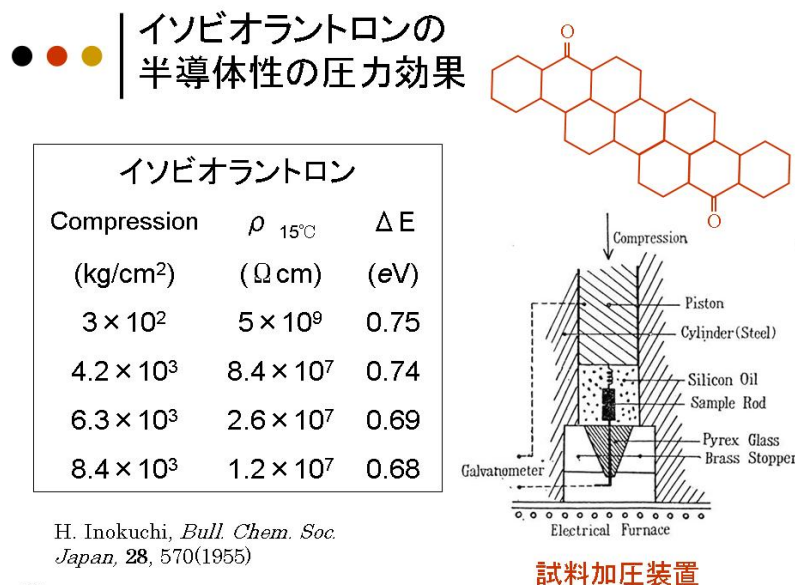
### ⑥ 外部圧力に極めて鋭敏な有機固体特性とその空想的展開

分子性結晶の特徴は、分子間力が弱いことであり、2-①の分子間力がそれを示す。従って、当然静水圧力の影響は受け易い。

微少電流の測定が困難な 1940~50 年代にかけての実験では、「電流が流れた」ことを確認することが、非常に大変な時代であった。

その時代の加圧下での電気伝導度の測定は圧力効果を知ることには止まらず、“有機半導体”としての確証に役立ち  $10^{-7}$ ~ $10^{-8}$  A 程度まで固体中を流れる電流を増加することが出来た。その結果、抵抗値測定精度を高めて、「有機物も電気を流す」という概念創出を得ることが出来た。

1955 年の報告の圧力効果は、図表に示すような結果であった。



20

- 井口洋夫、The Effect of Pressure on the Semiconductivity of Isoviolanthrone. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 570 (1955)

その後、有機固体に対する圧力効果と電気伝導度の関係は、数え切れない程多く発表され、有機超伝導体発見では、中核的役割を果している。

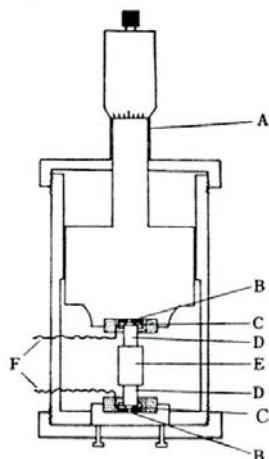
しかし、ここで報告したいのは、単結晶の分子性結晶に対する圧力効果の定量的測定結果である。

1960 年代当時、シンチレーションカウンターの研究の余波で、アントラセン単結晶作成が可能となり、これを用いて、有機結晶の弾性率測定を単結晶利用にも拡大した。

- 団野隆暲、梶原峻、井口洋夫、Dynamic Mechanical Behaviour of Organic Molecular Crystals I. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 2793 (1967)
- 団野隆暲、井口洋夫、Dynamic Mechanical Behaviour of Organic Molecular

Crystals II. Single-Crystal Anthracene. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 1783 (1968)

● ● ● | 有機結晶中の音速測定法



- A. マイクロメーター
- B. 導電性ゴム電極
- C. トランスミッター
- D. 溶融石英ロッド
- E. 試料(アントラセン)
- F. 測定回路用リード線

T. Danno and H. Inokuchi,  
*Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**,  
 1783(1968)

21

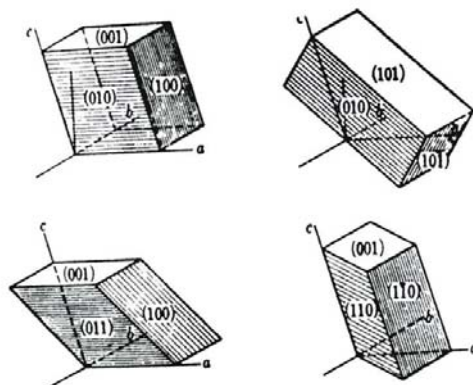
これらの報告では、単結晶の多環芳香族炭化水素と電荷移動錯体について、共鳴法及び超音波法を用いて、その弾性率を測定したものである。本講演では、研究対象を単一化合物に限定しているので、芳香族炭化水素の結果についてのみ示すと、下記のようなになる。

Triphenylene	$1.19 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$
1,2,3,4-Dibenzanthracene	$2.81 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$
Coronene	$1.10 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$

このように、共有結合結晶やイオン結晶に比べると 10 倍から 1000 倍程度、圧縮され易いことが分かる。

更に、anthracene については、単結晶 (20mm x 20mm x 10mm) を軸方向に切出して、超音波共鳴法で、弾性率の測定を行って次のような結果を得た。

● ● ● | 音波測定に供した  
 アントラセン結晶の切出し面



T. Danno and H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 1783(1968)

22

図： anthracene の弾性率

( $10^{10}\text{dyn/cm}^2$ )

$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{15}$	$C_{22}$	$C_{23}$	$C_{25}$
8.92	4.63	4.49	-2.58	13.8	8.44	-2.59
-----						
$C_{33}$	$C_{35}$	$C_{44}$	$C_{46}$	$C_{55}$	$C_{66}$	
17.0	-2.88	2.42	1.14	2.84	3.16	

いずれの場合も、分子性結晶が、他の結晶に比べて圧倒的に圧縮され易いことを示している。これは、結合力の差から、容易に予想される。

しかし、表の中の  $C_{15}$ ,  $C_{21}$ ,  $C_{35}$  に単斜晶形のアントラセン結晶の弾性率が負となることである。これは結晶形からすれば当然予想されることであろう。外部から圧力を加えたと仮定するとこの 3 つの方向 ( $C_{15}$ ,  $C_{21}$ ,  $C_{35}$ ) は伸びることになる。その空隙には面白い物性が存在しないだろうか？

比較のために他の固体試料の弾性率を示しておこう。

弾性定数

$10^{11}\text{Nm}^{-2}$  ( $10^2\text{GPa}$ )

$C_{11}$ 方向	
ダイヤモンド	10
WC	4.5 - 6.5
鉄	2
Si	1
LiF	0.1 - 0.7
アントラセン	0.09

### 3. おわりに

私は昨日の記念講演で、60 年の研究の旅路で、人から学び、物質 (もの) に学んだことを述べさせて戴く機会がありました。

その「人から学ぶ」という項目で、非常に影響を受けた「輪講」の思い出を最後に述べたいと思います。

私の属しました物理化学第一講座—鮫島研究室は繰返し申上げるようにコロイド科学の研究室で、実に多彩な研究を展開して居られました。高分子化学、レオロジー (粘弾性物性の研究)、薄膜研究、触媒、固体化学 (微粒子) など、その共通項は物質の相 (phase) に関するものでした。

その時期、誰から提案されたか記憶が明確ではないのですが、皆で輪講をしようということになりました。その時取上げられた本が、固体物理学の教科書 F. Seitz の **Modern Theory of Solids**. でした。高校で数学の教育を充分受けていない私には、輪講を通しての中垣正幸先生（後に京大の薬学の教授になられました）を始め多くの先輩からの手ほどきは、非常に有難いことでした。何と云っても 500 頁に及ぶ大作。最も恩恵を受けたのは、固体コロイド—炭素粉末を取扱っていた私だったと思います。10 人近い多彩な研究者が何十回か輪講を重ねました。そして、それを完了したのが、本の最後のページに書いてあったのを、最近取出して確認しました。その日付は、「1950 年 1 月 14 日午後 5 時 12 分」と記してありました。

当時としては、非常に数少ない固体物理学の本で、私は初めて、そこで帯理論なるものを学びました。

そして、当時分子性結晶に関する和書は仁田勇先生の本でした。このザイツの本を私は反面教師に見立てました。即ち、分子性結晶の項目は、本の中では僅かで、2 頁。しかもその中に大きな昇華エネルギー表が入っていました。本文は 1 頁半でした。

そして、その本文の中に、本書は分子性結晶については、

**“They are outside the scope of this book.”**

と記されていました。

そこで、有機固体は未開地という印象を持ち、「分子性結晶」に取組もうと思った一つの動機であったことは確かです。

ワークショップの主題に関係のないこんな古い話題を述べたのは、研究室に新しい課題を持ち込むには、その専門としている分野から、若干ずれた課題を通して、各人の意見を交換する目的の“輪講”を行うことは、今でも有意義だと思っているからです。基調講演としては誠にお粗末でした。お許し下さい。これからの議論に参加させて戴き、80 年の手習いをしたいと思います。