



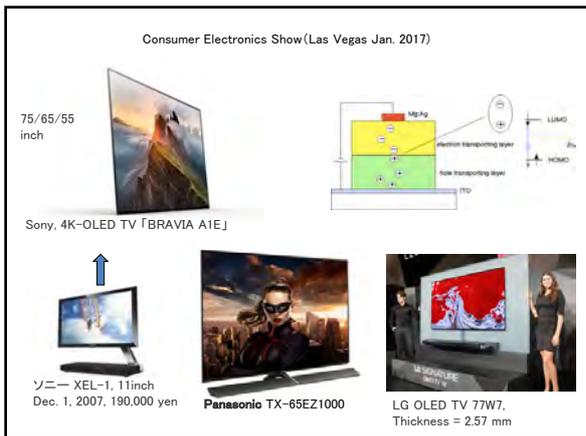
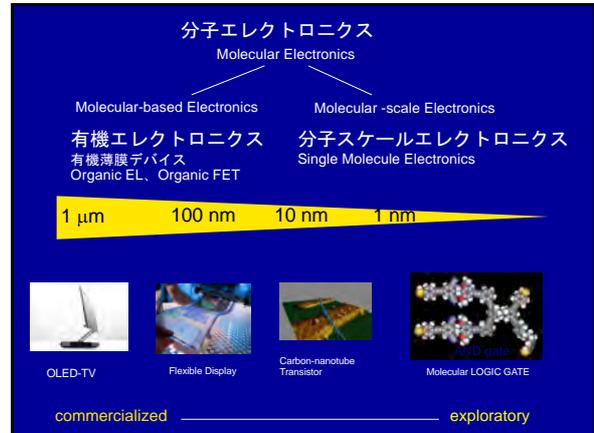
Title	単一分子の電気伝導度を測る : 分子エレクトロニクスのめざすところ
Author(s)	畠田, 博一
Citation	高大連携物理・化学教育セミナー報告書. 2018, 29
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/67768
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

【講義】



History	
1824	炭素の合成 (F. Wohler) : 有機合成化学の幕開け
1865	ベンゼン構造の決定 (F. A. Kekulé)
1938	ナイロンの合成
1947	Development of Inorganic Transistor
1950	Organic Semiconductor (Akamatsu, Inokuchi) : 有機半導体 (ピオラントロン) の発見
1954	Organic Conductor: 有機伝導体 (ペリレン-臭素) の発見 (赤松、井口、松永)
1964	分子による高導伝導体の提案 (W. A. Little)
1973	Organic Metals: 有機金属 (TTF-TCNQ) の発見 (J. P. Ferraris ら)
1974	Polyacetylene (Shirakawa) : ポリアセチレン膜の作製法の発見
1977	Conductive Polymer (Shirakawa) : 導電性ポリマーの発見
1980	Organic Superconductor (Jerome) : 有機超伝導体の発見
1981	Molecular Electronic Devices に関するワークショップ (米国) 福井謙一ら ノーベル化学賞 (量子化学の発展)
1982	有機分子半導体の発見 (R. Smalley ら)
1985	サッカーボール型分子フルレンの発見 (R. Smalley ら)
1986	有機薄膜電界効果トランジスタの発明 (肥塚ら) : OFET
1987	積層型有機薄膜電界効果トランジスタの発明 (C. W. Tang ら) : OLED
1991	Carbon Nanotube (Iijima) の発見
1998	Moletronics と題したワークショップ (米国)
1998	OLED 実用化 (パナソニック)
1999	OFET キヤリア移動度 数 $\alpha\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ へ (PennState)
2000	OFET 超伝導の発見 (Bell Lab, Lucent)
2001	白川英樹ら ノーベル化学賞 (導電性ポリマーの発見) 野依良治ら ノーベル化学賞 (不斉合成反応の開発) 井口洋夫 文化勲章 (分子養子)





KUNGL. VETENSKAPSAKADEMIEN
THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES

Information Department, P.O. Box 50005, SE-104 05 Stockholm, Sweden
Phone: +46 8 673 95 00, Fax: +46 8 15 56 70, E-mail: info@kva.se, Web site: www.kva.se

記者発表
2000年10月10日

スウェーデン王立科学アカデミーは、2000年のノーベル化学賞を、“伝導性ポリマーの発見と開発”に対し、以下の3人の研究者、
Alan J. Heeger (アラン・J・ヒーゲル) カリフォルニア大学サンタバーバラ校 教授
Alan G. MacDiarmid (アラン・G・マックデアミッド) ペンシルバニア大学 教授
白川 英樹 (Hideki Shirakawa) 筑波大学 教授、に授与することを決定した。授与決定の理由は、科学において重要な位置を示める当分野、および化学、物理、実用の境界領域としての開発が、この業績により開始されたことにある。

電気を通すプラスチック

金属と異なり、プラスチックは電気を通さないと我々は教えられてきました。実際、プラスチックは電気ケーブル内の銅線の周りの絶縁体として使われています。本年のノーベル賞受賞者は、プラスチックにある変更を加えると伝導性になるという革命的な発見に対して榮譽を与えられました。

プラスチックは、規則的に構造がくり返されて長い鎖をつくるポリマーといわれる分子の1種です。ポリマーが電気を通すことができるためには、炭素原子間に単結合と2重結合が交互に並んでいなくてはなりません。さらに、余分な電子が(酸化により)除かれるか、(還元によって)導入されるように、“ドーブ”されていなくてはなりません。これらの“ホール=穴”や余分な電子は、分子にそって動くことができ、そのため伝導性を示すようになります。

Alan J. Heeger (アラン・J・ヒーゲル), Alan G. MacDiarmid (アラン・G・マックデアミッド), 白川英樹(Hideki Shirakawa)教授は1970年代の終わりに萌芽的な発見をしており、後に伝導性ポリマーを化学者、物理学者にとって重要な研究領域へと発展させました。当分野は実用面においても重要になりました。伝導性プラスチックは、工業においても例えばプラスチック電池、写真フィルムの帯電防止剤、夏の強い太陽光線を遮る“スマート”窓ガラスに現在使われているか、開発途中であります。さらに、最近になって、半導体ポリマーが発光ダイオードや携帯電話の表示画面、ミニテレビの画面として開発されています。

将来を眺めてみると、本年のノーベル化学賞を授与されたこの発見が、分子エレクトロニクスの起爆剤となることは明らかです。将来、我々は個々の分子からできたトランジスタやその他の電子部品をつくるようになるでしょう。コンピュータの計算スピードは飛躍的に速くなり、サイズも圧倒的に小さくなるでしょう。今、鞆の中に入れて持ち歩いているコンピュータが時計の中におさまるような日がこないとも限りません。

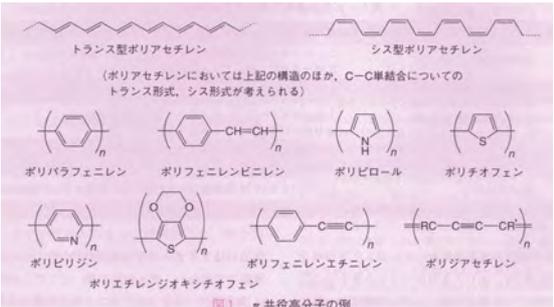


Samsung



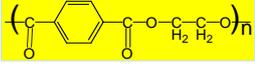
Apple Watch 2015

導電性高分子の例 単結合と二重結合の繰り返しに注意してみよう



山本隆一、「化学」2001年1月号p24

単結合と二重結合の繰り返しに注意してみよう



ポリエチレンテレフタレート (PET)

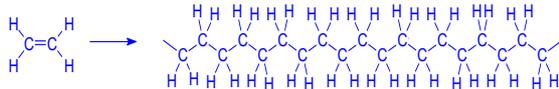


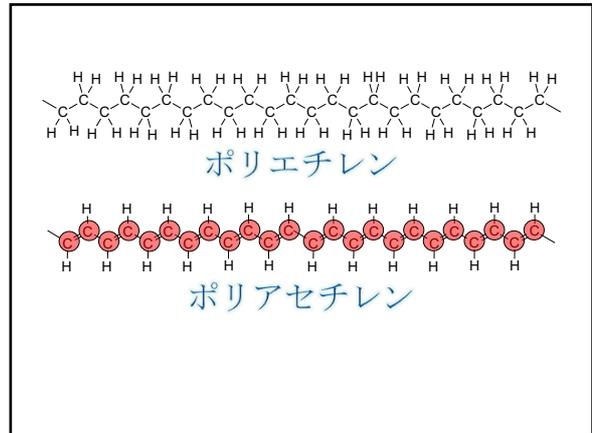
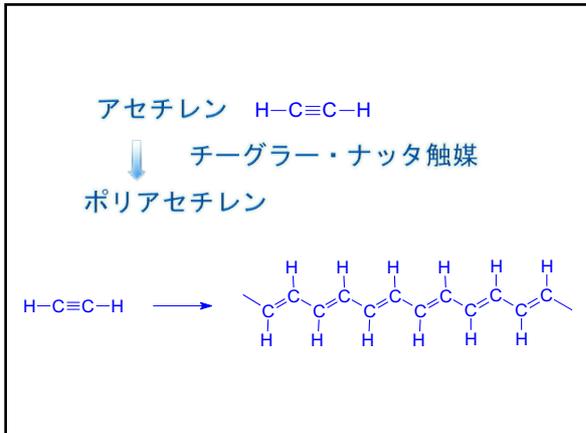
ペットボトル

エチレン $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$

↓ チーグラール・ナッタ触媒

ポリエチレン





ドーピング
有機分子の場合

電気伝導度 = キャリア濃度 × キャリア移動度

電気の流れ易さ = 動ける電荷の運び手 (電子・正孔) × 動き易さ

Organic LED (Sony)

Organic Solar Cell (Gifu-Univ)

Organic Thermopower

Flexible Electronic Device

Organic FET

Organic MRAM ?

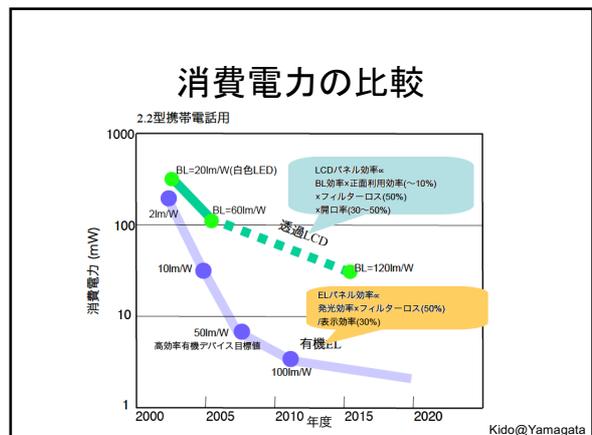
Magneto-resistive Random Access Memory (MRAM)

<http://www.bnl.gov/>

Organic Light Emitting Diode (OLED)

Organic Electro-luminescence (OEL) Device

17



有機ELを使ったディスプレイ

1999-

東北パイオニア

Kido@Yamagata

ドコモ 2013年夏モデル

より薄く、より軽く！世界初フルHD有機ELディスプレイ ※1と優れた先進技術の搭載で進化した量産のプレミアムデザイン

金属モチーフのデザインによるプレミアム・フィーリング

薄さ8mm、重さ134g、金属モチーフのデザインによるプレミアム・フィーリング。電池容量は2,600mAhと大型化、もちろん電池パックは取り外し可能だから便利さはそのまま。

docomo GALAXY S4 SC-04E

世界初、約5インチフルHD有機ELディスプレイ ※1

世界初、約5インチフルHD有機ELディスプレイ ※1でより高精細に、より迫力と臨場感ある映像を楽しめます。省電力性能もGALAXY S III αと比べて約20%改善 ※1しています。

OLED on Mobile Phone

GALAXY S III

有機ELは視野角も広く、斜め方向から覗き見ても、液晶パネルでありがちな画面の明るさや色の変化などはほとんど見られない

Magazine

急増中！有機ELディスプレイ搭載スマホの買い方

23

4K有機EL高画質

Technicsを冠する高音質設計

EZ1000 40V

ソニーストア
店舗で体験

4K有機ELテレビ
ブラビア A1シリーズ

OLED TV



LG 55"

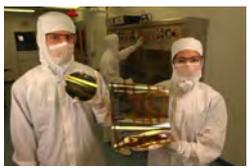
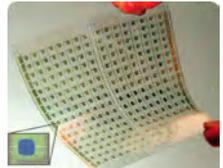


Samsung 55"

<http://www.engadget.com/2012/01/10/samsung-55-inch-super-oled-tv-eyes-on-video/>

有機集積回路



Yase@AIST



有機ELディスプレイの原理と構造

ポリフェニレンビニレン PYP

ポリピリジン PVP

有機ELディスプレイのサンドイッチ構造

フレキシブル有機ELディスプレイ

<http://www.s-graphics.co.jp/nanoelectronics/>

<http://www.youtube.com/watch?v=kJEHp15Hoo0>



インクジェットプリンタ

フレキシブルシート

有機EL素子

有機ELディスプレイ



フレキシブルシート

プリンタ・インク

有機EL素子

有機ELディスプレイ

<http://www.s-graphics.co.jp/nanoelectronics/>

High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits
H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda et al.,
@ Cavendish & Epsom, Science 290, 2123 (2000).

$\mu(p) = 0.02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
On/off ratio = 10^5 Stable in Air

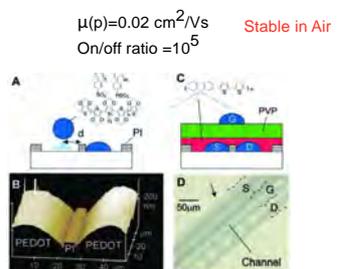


Fig. 1. (A) Schematic diagram of high-resolution inkjet printing on a prepatterned substrate. (B) AFM showing accurate alignment of inkjet-printed PEDOT/PSS source and drain electrodes separated by a spacers. (C) Schematic diagram of the top-gate OFET configuration with an n-type semiconducting layer, source, drain and gate. (D) Optical micrograph of an OFET with a channel length of 50 μm. The image was taken under crossed polarizers and the OFET channel appears bright due to the birefringence of the channel. (E) Schematic diagram of the OFET structure on top of a substrate. Unpolarized background illumination is used to make the contrast of the remaining area visible, where the OFET film is in a top-gate configuration. The error indicates pronounced regions of the uncoated PEDOT boundary.

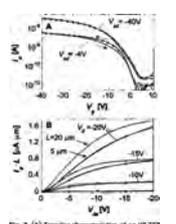
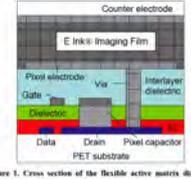


Fig. 2. (A) Transfer characteristics of an OFET with 100% aligned uniaxially oriented (i.e. the current flow $I_D = 1 \mu\text{m}$, $W = 3000 \mu\text{m}$) measured under an N_2 atmosphere. Subsequent measurements with increasing (filled symbols) and decreasing (open symbols) gate voltage are shown. (B) Scaling of the output characteristics of OFETs controlled by multiplying the drain current by the channel length (dashed lines with open symbols, $L = 50 \mu\text{m}$) solid lines with solid symbols, $L = 5 \mu\text{m}$). Subsequent measurements with increasing (filled triangles) and decreasing (downward triangles) gate voltage are shown.

電子ペーパー

Counter electrode

E Ink® Imaging Film

Pixel electrode

Gate

Dielectric

Data

Drain

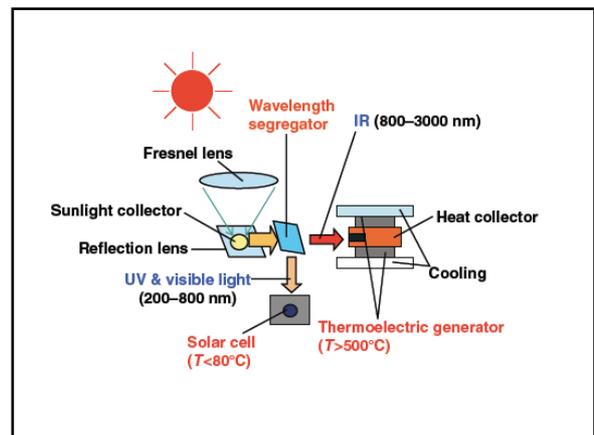
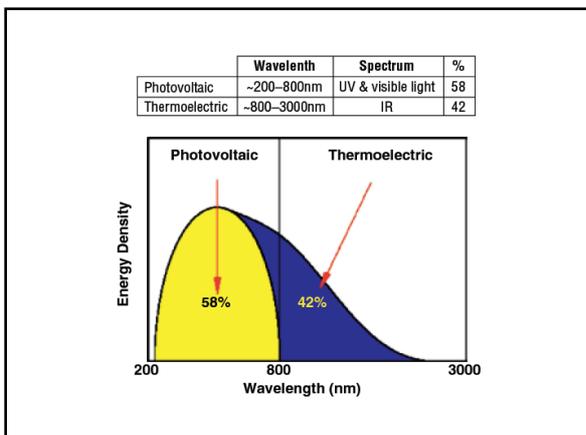
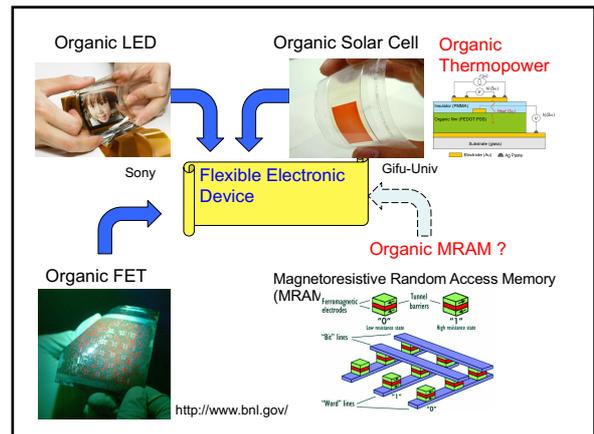
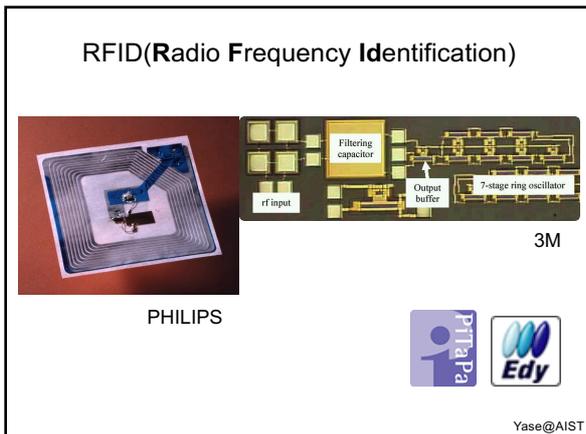
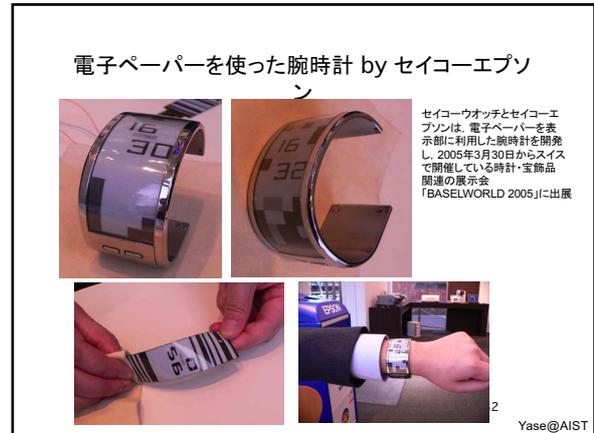
Pixel capacitor

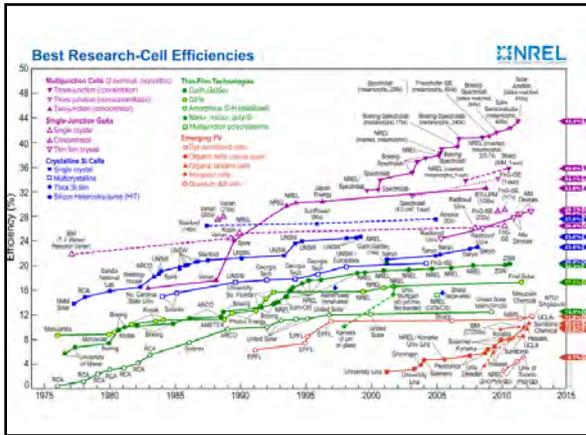
PET substrate

Figure 1. Cross section of the flexible active matrix display showing the multilayer pixel architecture.

E-ink 社の電気泳動型マイクロカプセル
80 ppi, 白黒, 動画も可能
有機TFT (インクジェット+トフトロン)
導電性高分子を用いた配線

30 Yase@AIST





三菱化学が効率11.0%の有機薄膜太陽電池を開発

May 2012

有機薄膜構成例

表面保護(バリア膜)

裏面電極層

n型半導体 (FLN)

BPとFLNの遷在層

p型半導体 (BP)

透明電極層

フィルム基板

バリア膜

加熱



有機熱電素子の適用分野 10年後

要求される性能

Low power RFID chip	10 μ W (http://www.atmel.com)
OP amplifier	17 μ W, 1.4-1.6V
Eink Display	5 μ W/cm ² (http://www.eink.com)

CITIZEN エコドライブサーモ, 2001 Bi-Te 系

微細加工により、約0.5 cm²の領域に約2000個の素子を搭載

3°Cの温度差で約42 μ Wの出力

成人の発熱量 60-100W
体表面積 1.4-1.6 m²
→ 0.5 W / 10x10 cm²

0.1% - 数%を熱電に利用

Thermoelectrics Devices

Hot Side
Cold Side
Diffusion
Power Generation

COLD SIDE
HOT SIDE

- Refrigeration
- Power Generation:
T(hot)=500 C, T (cold)=50 C
ZT=1, Efficiency = 8 %
ZT=3, Efficiency =17 %
ZT=5, Efficiency =22 %
- Critical Challenges:
Reduce phonon heat conduction while maintaining or enhancing electron transport

Figure of Merit:
 Electrical Conductivity σ Seebeck Coefficient S
 $ZT = \frac{\sigma S^2 T}{k_e + k_p}$
 Electron Thermal Conductivity k_e Phonon Thermal Conductivity k_p

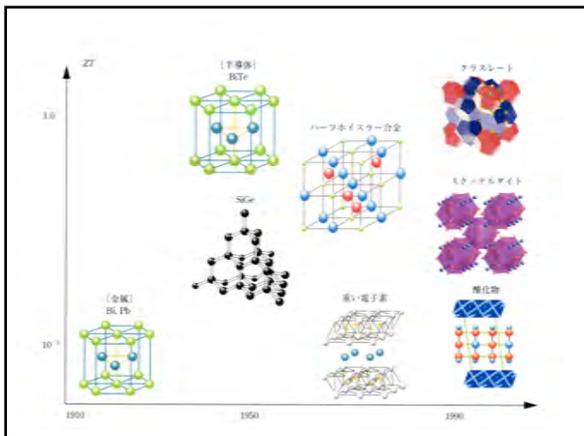
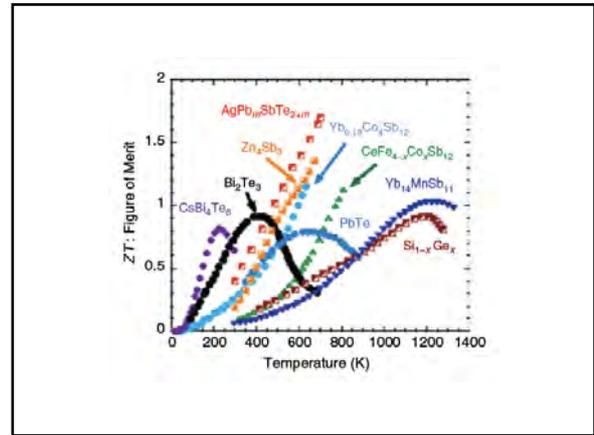


表 2. 有機材料および典型的な無機材料 Bi_2Te_3 の熱電特性パラメータ。

物質	P(EIOPV-co-PV)	TTF-TCNQ	Pentacene /TCNQ	Bi_2Te_3
測定温度 T (K)	313	300	298	300
ゼーベック係数 S ($\mu V/K$)	47.3	28	200	150
電気伝導度 σ (S/cm)	349.2	5×10^4	0.43	1300
熱伝導度 κ (W/mK)	0.25	1.0	0.48	1.0
パワー因子 $S^2\sigma$ ($\mu W/mK^2$)	78.1	39	2.0	3.1×10^3
無次元性能指数 $ZT = S^2\sigma T/\kappa$	9.87×10^{-2}	1.2×10^{-2}	1.3×10^{-3}	9.5×10^{-1}
文献	(b)	(b)	(c)	(d)

(a) Y. Hiroshige et al., Synth. Met. 157, 467 (2007). ポリマー材料
 (b) J. Wusten et al., J. Phys. D 41, 135113 (2008). 電荷移動錯体
 (c) K. Harada et al., Appl. Phys. Lett. 96, 253304 (2010). PN 積層型
 (d) D.M. Rowe, Thermoelectric Handbook Macro to Nano (BocaRaton, FL: CRC, 2006).

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_L + \kappa_C} T$$

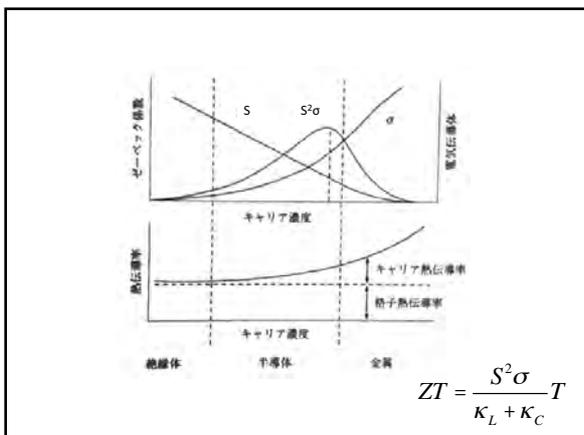


表 3 種々の有機熱電変換材料の熱電特性^(a)

材料 ^(b) (処理・形状)	TPF ^(c) (T) ($Wm^{-1}K^{-2}$)	ZT ^(d) (T)
PANI (未延伸)	1×10^{-9} (345 K)	2×10^{-1} (345 K)
PANI (延伸 180%)	4×10^{-9} (345 K)	4×10^{-2} (345 K)
PANI (多層)	5.5×10^{-9} (313 K)	6×10^{-3} (313 K)
PPy (膜)	2×10^{-6} (423 K)	3×10^{-1} (423 K)
PPy (マイクロチューブ)	3×10^{-9} (313 K)	—
P(MeOPV) (未延伸)	7×10^{-9} (313 K)	—
P(MeOPV-co-PV) (延伸 440%)	7×10^{-9} (315 K)	1×10^{-1} (315 K)
P(EIOPV-co-PV) (未延伸)	5×10^{-9} (315 K)	3×10^{-1} (315 K)
P(EIOPV-co-PV) (延伸 310%)	7×10^{-9} (315 K)	1×10^{-1} (315 K)

^(a) PANI: polyaniline, PPy: polypyrrole, P(MeOPV): poly(methoxyphenylenevinylene), P(MeOPV-co-PV): poly(methoxyphenylenevinylene-co-phenylenevinylene), P(EIOPV-co-PV): poly(ethoxyphenylenevinylene-co-phenylenevinylene)
^(b) TPF: thermoelectric power factor, ZT: thermoelectric figure-of-merit

Organic Semiconductors for Thermoelectric Applications

M. SCHOLDT et al., Karlsruhe, J.ELECTRONIC MATERIALS, Vol. 39, 1589, 2010

The thermoelectric performance of thin films fabricated from two commercially available, highly conductive polymer formulations based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) was investigated. In order to enhance the electrical conductivity, the high-boiling solvent dimethyl sulfoxide (DMSO) was added. By changing the content of DMSO the electrical conductivity was increased by a factor of two without changing the Seebeck coefficient or the thermal conductivity. We achieved $ZT = 9.2 \times 10^{-3}$ at room temperature upon the addition of 5 vol.% DMSO to the PEDOT:PSS formulation.

Table I. Thermoelectric properties of PH750, PH500, and PH510 in comparison with the standard inorganic thermoelectric material bismuth telluride

PEDOT:PSS	T (°C)	S (μV/K)	σ (S/cm)	Power Factor (μW/m K ²)	κ (W/m K)	ZT
PH750	31	13.5	570	10.4	0.34	9.2×10^{-3}
PH500	27	14.6	330	7.0	0.32	6.6×10^{-3}
PH510 ¹⁰	-	12.6	269	4.8	(0.2) ¹⁰	(7.1 × 10 ⁻³) ¹⁰
Bi ₂ Te ₃ ⁸	23	-150	~1300	3.1×10^3	1.0	~0.95

分子エレクトロニクス

Molecular Electronics

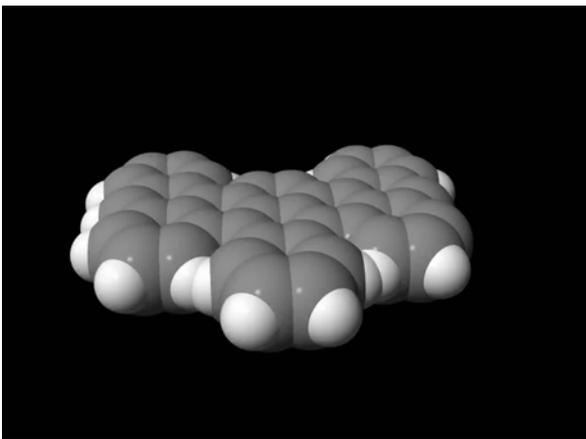
Molecular-based Electronics Molecular-scale Electronics

有機エレクトロニクス 分子スケールエレクトロニクス
有機薄膜デバイス Single Molecule Electronics
Organic EL, Organic FET

1 μm 100 nm 10 nm 1 nm

OLED-TV Flexible Display Carbon-nanotube Transistor Molecular LOGIC GATE

commercialized exploratory



コンピューターの歴史

http://www.cheng_eng.himeji-tech.ac.jp/sanki/jyohou/rekisi.html
<http://www-6.ibm.com/jp/event/museum/museum/rekishi/history.html>

1945年 ENIAC
真空管 18800本
重量 30 t
面積 165平米
消費電力 140 kW

1965年 IBM STRETCH
トランジスター 15万個

1977年 Apple II

1981年 NEC PC-9801

(b)

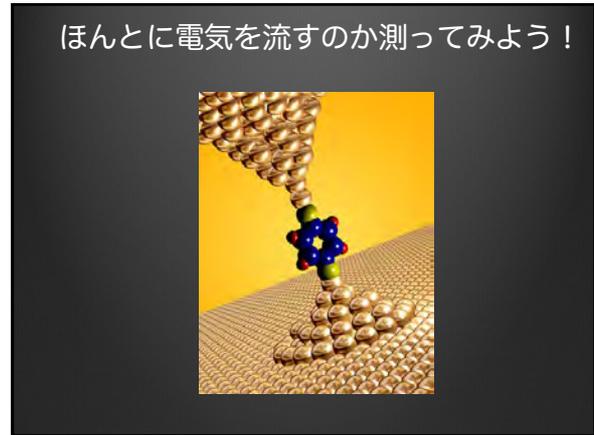
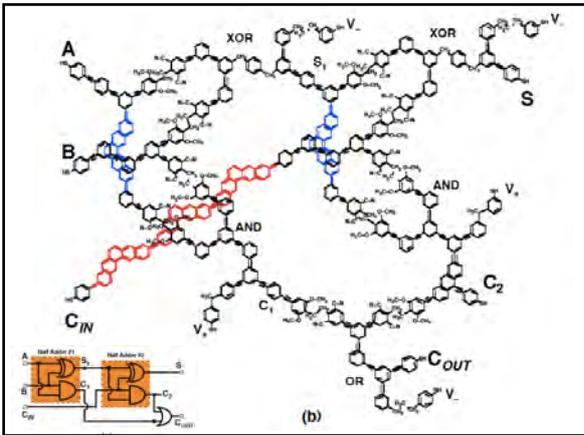
A	B	C
0	0	0
1	0	0
0	1	0
1	1	1

Architectures for molecular electronic computers:
1. Logic structures and an adder designed from molecular electronic diodes. C. Ellenbogen and J. C. Love. Proceedings of the IEEE 88(3), 386-426 (2000).

(b)

A	B	C
0	0	0
1	0	1
0	1	1
1	1	1

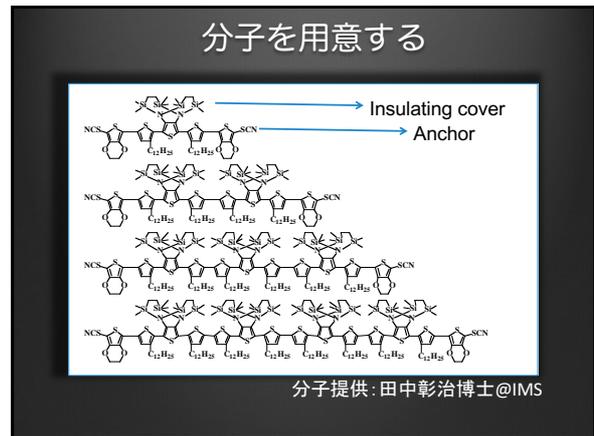
(a)



そこが知りたい!

Q オームの法則は成り立つのか?
= 分子の長さに対して電気抵抗はどう変化するのか?

電気抵抗は、長さに比例する。 電気抵抗は、長さに???



合成済み主骨格構築用パーツ群: 三端子系と組み合わせて高次システム化

メインフレーム用

$bl = 1 \sim 144$

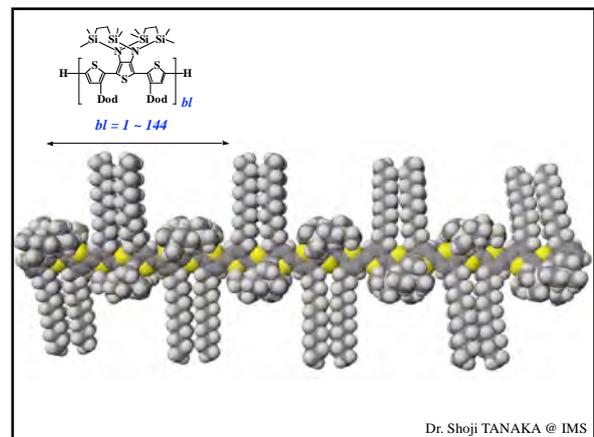
$l: 1 \text{ nm} \quad 166 \text{ nm}$
 $MW: 900 \quad 129,276$

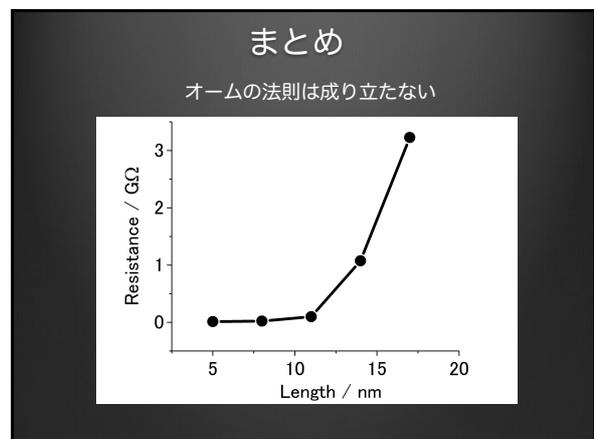
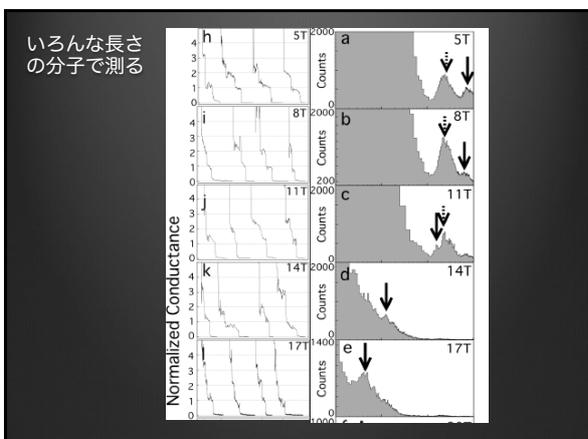
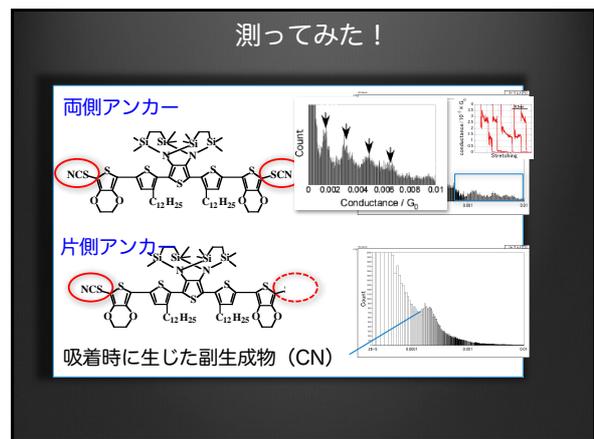
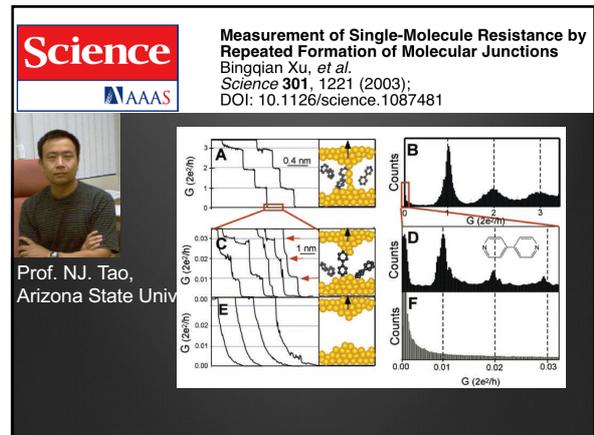
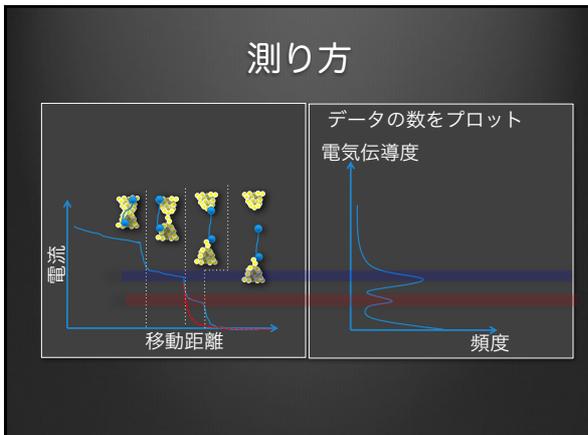
チオフェン一個単位の微調整も可能
逐次精密合成により構築

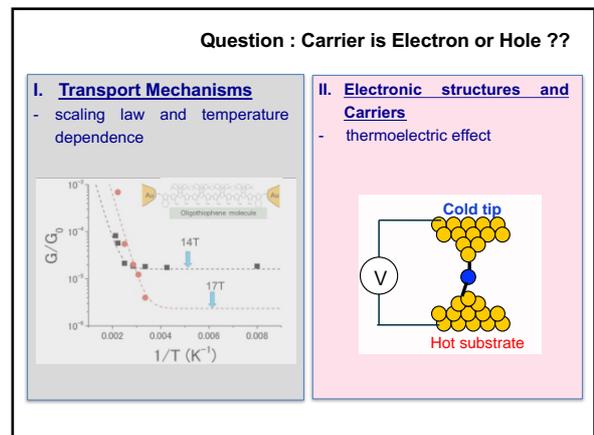
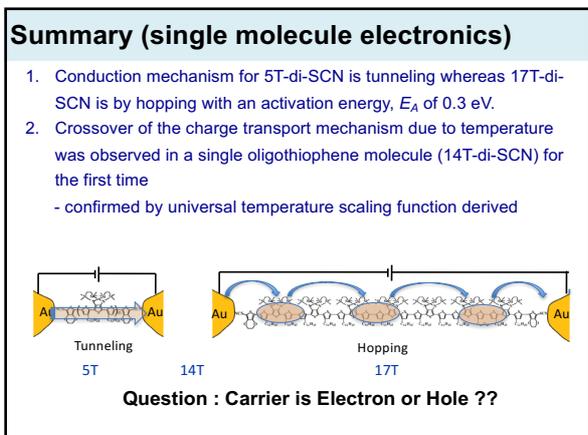
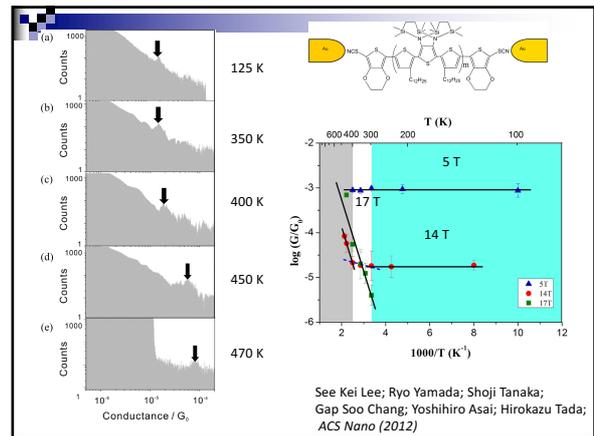
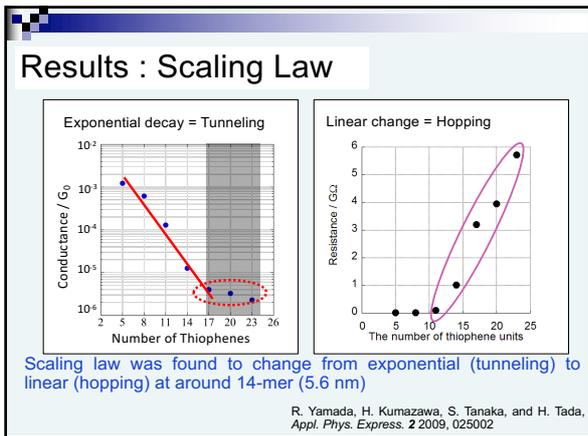
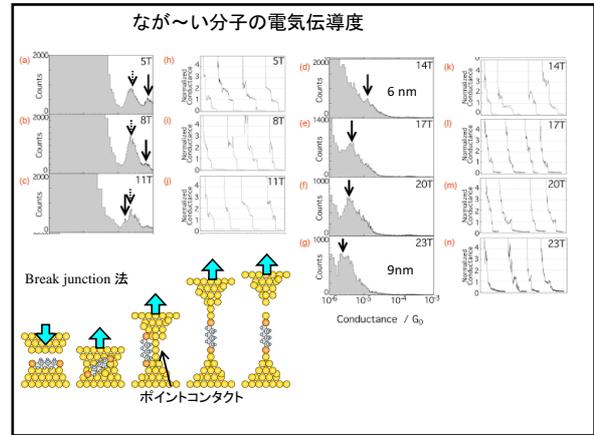
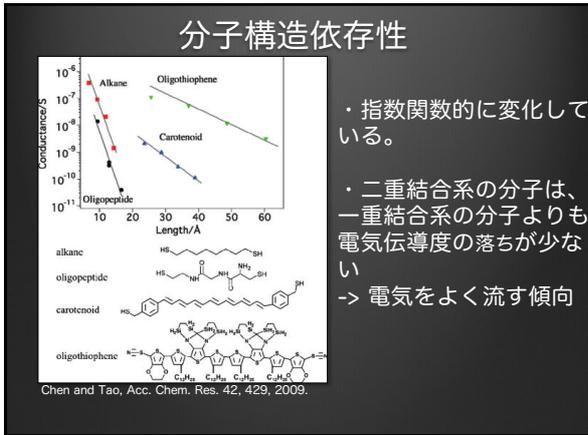
- 3T-Si-Dod
- 6T-Si-Dod
- 9T-Si-Dod
- 12T-Si-Dod
- 15T-Si-Dod
- 18T-Si-Dod
- 21T-Si-Dod
- 24T-Si-Dod
- 36T-Si-Dod
- 48T-Si-Dod
- 72T-Si-Dod
- 96T-Si-Dod
- 144T-Si-Dod
- 192T-Si-Dod
- 288T-Si-Dod
- 432T-Si-Dod

10 nm
← 最長 Tour 分子 (16 nm)

Dr. Shoji TANAKA @ IMS





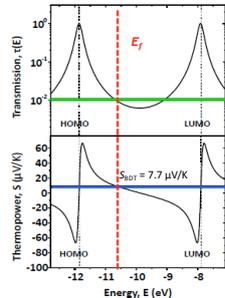


Relationship between Seebeck coefficient (S) and transmission function (τ) for atomic/molecular junction:

$$S_{junction} = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left(\frac{1}{\tau(E)} \frac{\partial \tau(E)}{\partial E} \right) \Big|_{E=E_F}$$

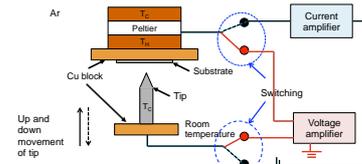
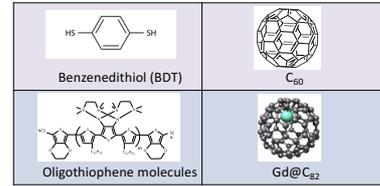
Seebeck coefficient depends on the slope of transmission at E_F

S positive: E_F nearer to HOMO energy level
S negative: E_F nearer to LUMO energy level



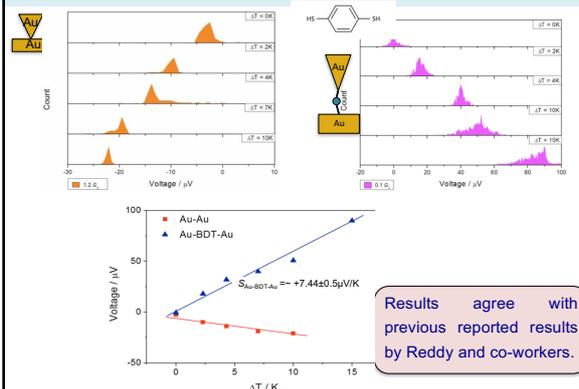
P. Reddy et al. Science, 315, (2007) 1568.

Materials and Method

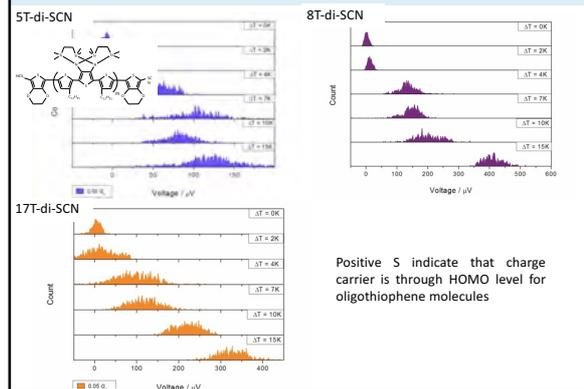


P. Reddy et al. Science, 315, (2007) 1568.

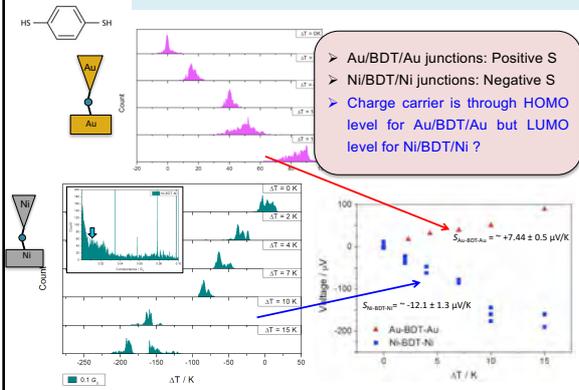
Testing of the Experimental Setup



Oligothiophene Molecular Junctions with Au Electrodes



BDT Molecule Junctions with Au and Ni Electrodes



Ni(111)-BDT-Ni(111)

