

PRESS RELEASE (2022/05/27)

成膜するだけで正負の巨大表面電位を示す分子を開発 ～分極の大きさ・極性制御により環境発電素子などへの応用に期待～

ポイント

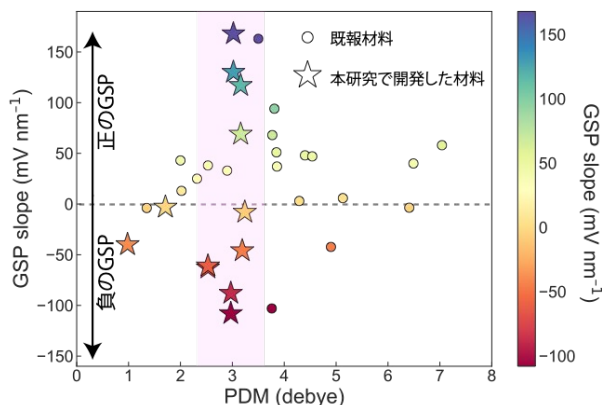
- 有機自発配向分極薄膜の任意な極性制御に成功
- $\pm 100 \text{ mV nm}^{-1}$ 以上に達する巨大表面電位を実現
- 有機 EL 素子の低消費電力化や、高性能振動発電素子の実現に期待

概要

近年、ある種の有機半導体分子が、非晶質（アモルファス）薄膜中でも分子配向を示すことや、分子の永久双極子モーメント（PDM）が“自発的”に配向（自発配向分極）*1 することで、巨大な表面電位（GSP）が発生することが報告され、注目されています。しかし、報告されている有機分子の多くは、不思議なことに“正”の GSP を示し、“負”の GSP を示す有機半導体分子は極めて稀でした。GSP を示す有機薄膜は、有機半導体デバイスの特性に大きく影響するだけでなく、環境発電技術の一つである振動発電デバイス用のエレクトレット材料*2 としても利用できます。そのため、有機アモルファス薄膜における自発配向分極のメカニズムを理解するとともに、GSP の大きさや極性を自在に制御することは、将来の脱炭素社会の実現に向けても重要な課題となっています。

今回、田中 正樹 博士（現 東京農工大学 助教）、Morgan Auffray 博士（当時 九州大学）、中野谷 一准教授（九州大学）、安達 千波矢 主幹教授（九州大学）の研究グループは、分子デザインの観点から、（1）分子内 PDM の配向、（2）薄膜表面における分子の運動エネルギー、（3）分子の表面自由エネルギーを制御することで、**GSP の大きさだけでなく、その極性をも任意に制御された有機自発配向分極薄膜の作製に成功**しました。開発した有機分子を用いた有機自発配向分極膜は、100 nm の膜厚で $\pm 10 \text{ V}$ 以上の GSP を示しました（GSP スロープ： $\pm 100 \text{ mV nm}^{-1}$ 以上に対応）。これは膜厚 $1 \mu\text{m}$ の場合、GSP が $\pm 100 \text{ V}$ 以上に達することを意味し、実用化されているエレクトレット材料の性能に匹敵または凌駕する値です。

本研究の一部は、文部科学省「地域イノベーション・エコシステム形成プログラム」、科研費（JP21K19010）、放送文化基金の支援を受けて実施されました。本研究の成果は 2022 年 5 月 31 日（日本時間）に、英国科学雑誌「Nature Materials」のオンライン版で公開されます。



【参考図】（左）本研究で開発した化合物と既知化合物の GSP 値比較、（右）試作した振動発電素子：加える振動に応じて電圧が生じている。

【研究の背景と経緯】

有機 EL 素子など有機半導体素子の多くは、真空蒸着により成膜された有機非晶質（アモルファス）薄膜から構成されています。薄膜中での分子配向は、有機 EL 素子での光取出し効率や電荷輸送性などに影響する重要なパラメーターです。しかし、有機アモルファス薄膜中での分子配向は、ほぼ無配向であると考えられていました。近年、ある種の有機半導体分子が、アモルファス薄膜中でも分子配向を示すこと、さらに分子の永久双極子モーメント（PDM）が膜厚方向に対して“自発的”に配向（自発配向分極）することで、100nm 程度の膜厚で数ボルトに達する巨大な表面電位（Giant surface potential: GSP）が発生することが報告され、大きく注目されています。しかし、自発配向分極形成のメカニズムは未解明な部分が多く、GSP の大きさを制御する分子設計は提案されてきませんでした。また、報告されている有機半導体分子の多くは、不思議なことに“正”の GSP を示し、“負”の GSP を示す有機半導体分子は極めて稀でした。GSP の極性は、有機 EL 素子などの駆動電圧に直接的に影響するため、意図的な制御が求められています。

GSP を示す有機半導体薄膜は、有機半導体デバイスの特性に大きく影響するだけでなく、環境発電技術の一種である振動発電デバイス用のエレクトレットとしても利用できると報告されています。振動発電デバイスの出力は、エレクトレットの表面電位の大きさ、そして極性に影響を受けます。そのため、有機アモルファス薄膜における自発配向分極のメカニズムを理解するとともに、GSP の大きさと極性を自在に制御することは、将来の脱炭素社会の実現に向けても重要な課題です。

有機アモルファス薄膜において GSP を発生させるためには、成膜過程で分子の PDM を同一方向に配向させることが重要です。しかし、一般的には分子間の双極子 - 双極子相互作用^{*3}により、隣接分子とは反平行の PDM 配向がエネルギー的に安定であり、全体的な分極は打ち消されてしまいます。そのため、意図的に分子を同一方向に配向させる分子設計・手法が必要とされていました。

【研究の内容と成果】

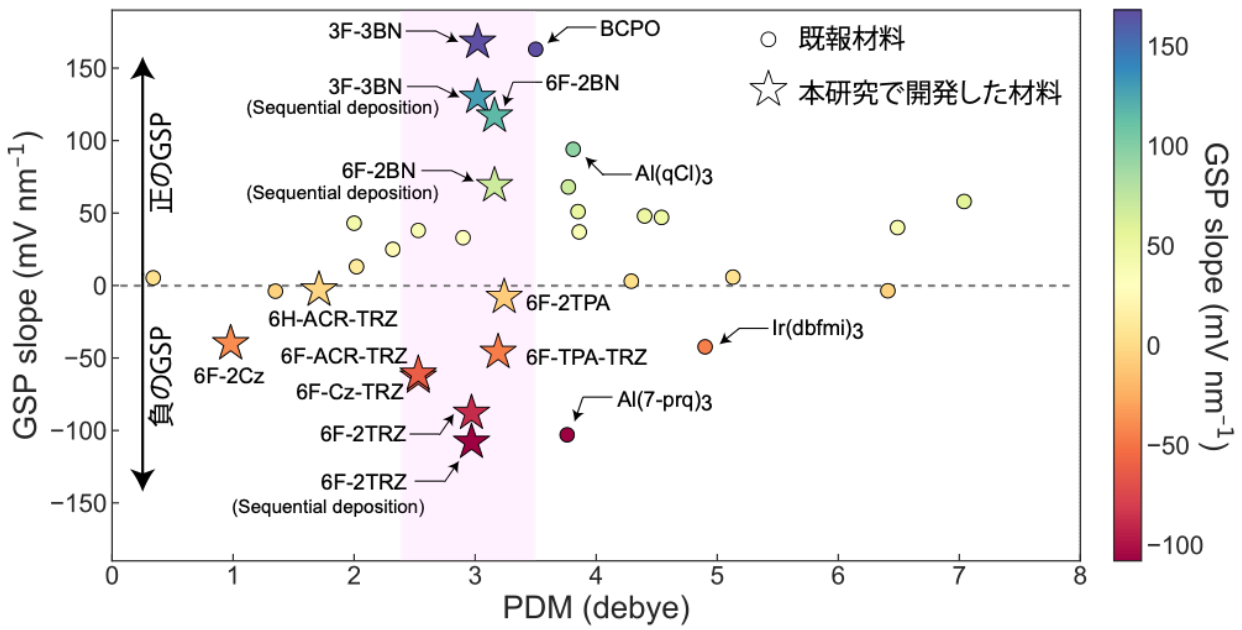
今回、田中 正樹 博士（現 東京農工大学 助教）、Morgan Auffray 博士（当時 九州大学）、中野谷 一准教授（九州大学）、安達 千波矢 主幹教授（九州大学）の研究グループは、分子デザインの観点から、（1）分子内 PDM の配向、（2）薄膜表面における分子の運動エネルギー、（3）分子の表面自由エネルギーを制御することで、**GSP の大きさだけでなく、その極性をも任意に制御された有機自発配向分極薄膜の作製に成功しました**。具体的には、分子中にフッ化アルキル基を導入することにより、真空蒸着過程の薄膜表面における表面エネルギーを調整し、フッ化アルキル基が表面側に優先的に配向するように制御しました。このような分子デザインにより、アモルファス性が維持されつつ一部の有機分子が同一方向に配向するため、大きな GSP が得られます。また、フッ化アルキル基と組み合わせる官能基の性質により、分子内 PDM の方向と分子運動性を調整し、蒸着薄膜における GSP の極性および大きさを制御することも明らかにしました。開発した有機分子を用いた有機自発配向分極膜は、100 nm の膜厚で±10 V 以上の GSP を示しました（GSP スロープ：±100 mV nm⁻¹以上に対応）。これは膜厚 1 μm の場合、GSP が±100 V 以上に達することを意味し、実用化されているエレクトレット材料の性能に匹敵または凌駕する値です。

本研究の一部は、文部科学省「地域イノベーション・エコシステム形成プログラム」、科研費（JP21K19010）、放送文化基金助成金の支援を受けて実施されました。本研究の成果は 2022 年 5 月 31 日（日本時間）に、英国科学雑誌「Nature Materials」のオンライン版で公開されます。

【今後の展開】

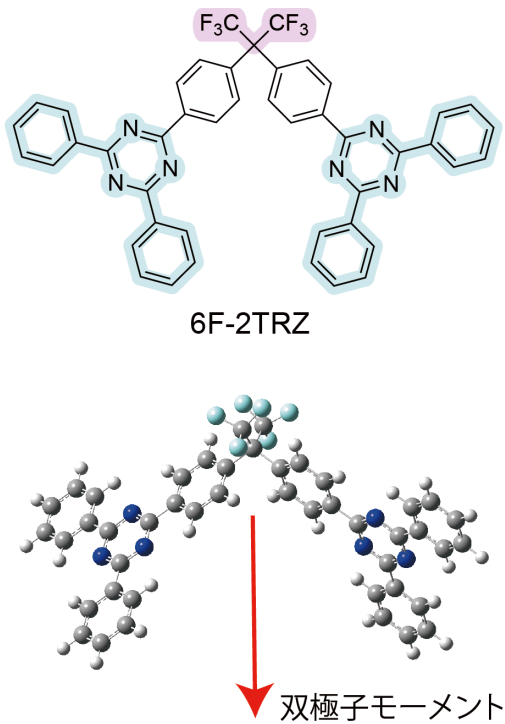
自発配向分極薄膜は、有機 EL 素子などの電荷注入特性に大きく影響することから、本研究成果により、有機 EL 素子のさらなる低消費電力に寄与できると期待できます。さらに、極性の異なる自発配向分極薄膜をエレクトレットとして集積化することで、振動発電素子の発電効率を高めることができるとも期待されます。今後、さらなる材料開発を進めるとともに、応用・実用化を目指します。

本研究で開発したGSP材料と、既知材料との比較

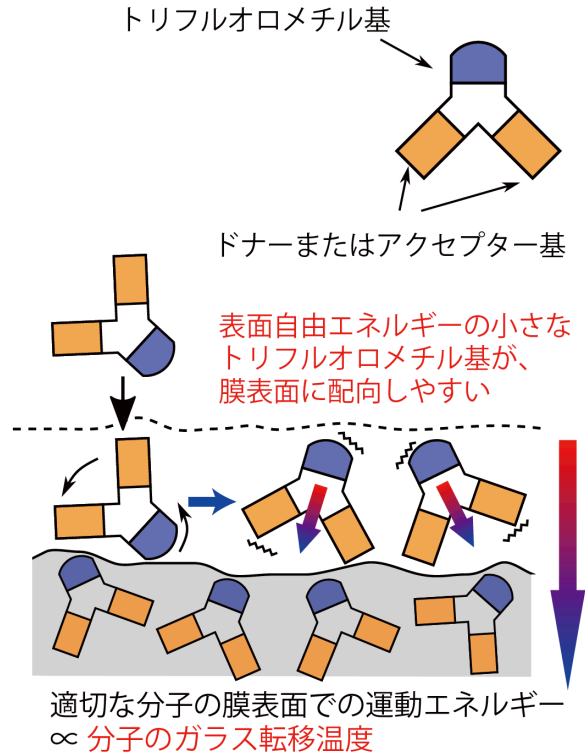


参考図 1: 本研究で開発した GSP 材料と、既知材料の GSP スロープの比較。本研究で設計した化合物は、3 デバイ程度の PDM を有しているが、その大きさと極性を分子デザインにより制御することができる。

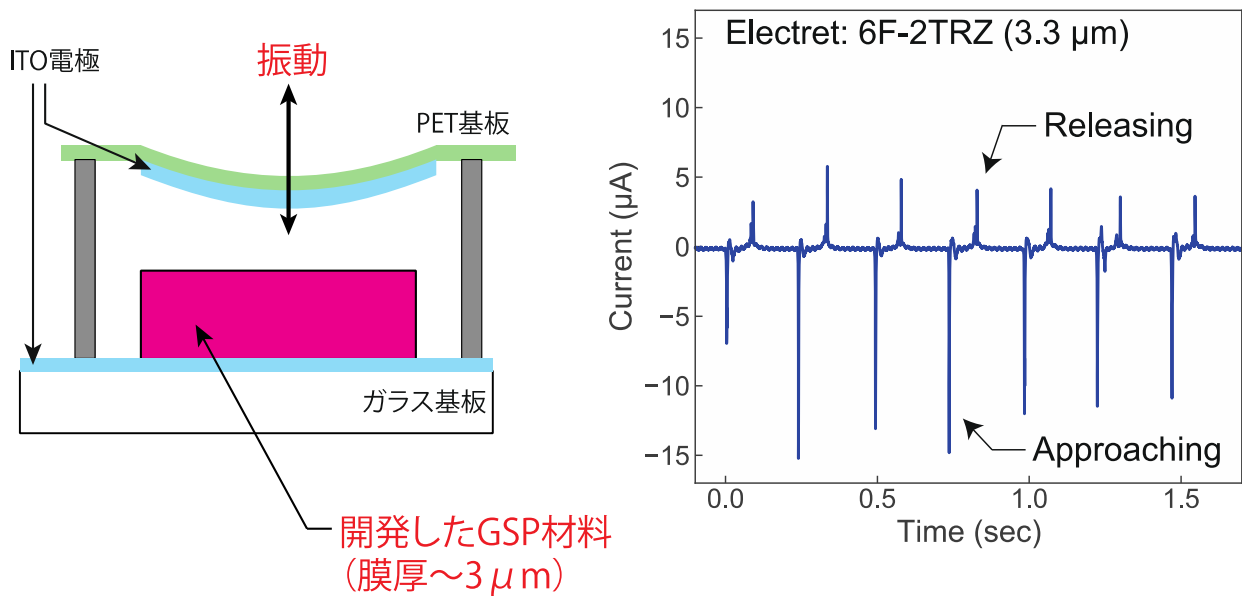
本研究で開発した分子の一例



分子間PDM配向のメカニズム



参考図 2: 本研究で開発した分子の一例 (6F-2TRZ) と分子間 PDM 配向 (GSP 発現) のメカニズム。



参考図 3: 本研究で試作した振動発電素子の概略図 (左) と、出力特性 (右)

【用語解説】

(※1) 自発配向分極

真空蒸着の過程で、分子の P D M が膜厚方向に向きを揃えて配向することで、薄膜の成長方向に大きな分極を形成します。その際に生じる表面電位は、巨大表面電位 (giant surface potential: GSP) と呼ばれます。GSP は蒸着膜の膜厚に比例すること、蒸着基板にほとんど依存しないことなどが特徴です。これまで有機 E L 素子で用いられるような分子が自発配向分極を示すことが報告されてきましたが、意図的な制御を可能にする分子設計の開発が課題とされていました。

(※2) エレクトレット

半永久的に分極を保持する物質のことで、静電誘導型の振動発電デバイスに用いられます。振動発電の発電出力の最大値は、エレクトレット材料の表面電荷密度の二乗に比例することが知られています。従来は荷電処理を施した高分子膜などが用いられてきましたが、自発配向分極を発現する有機アモルファス膜は、荷電処理を必要としない自己組織化エレクトレット材料として利用できることが報告されています (参考文献: Yuya Tanaka, Noritaka Matsuura, Hisao Ishii, Scientific Reports 10, 6648, 2020)。

(※3) 双極子 - 双極子相互作用

二つの双極子間にはたらく引力のこと。隣接する平行な双極子は、双極子を打ち消すように反平行に配列することで、双極子間の引力により安定化します。クーロン相互作用などに比べると弱い相互作用ですが、蒸着過程の分子配向には効果的に作用しており、自発配向分極を小さくするにはたらくと考えられています。

【論文情報】

掲載誌：Nature Materials

タイトル：Spontaneous formation of metastable orientation with well-organized permanent dipole moment in organic glassy films

著者名：Masaki Tanaka, Morgan Auffray, Hajime Nakanotani, and Chihaya Adachi

DOI：10.1038/s41563-022-01265-7

【お問合せ先】

<研究に関すること>

九州大学 最先端有機光エレクトロニクス研究センター 中野谷 一

電話：092-802-6920

Mail：nakanotani@opera.kyusyu-u.ac.jp

東京農工大学 大学院工学研究院生命機能科学部門 田中正樹

電話/FAX：042-388-7467

Mail：m-tanaka@go.tuat.ac.jp

<文部科学省地域イノベーション・エコシステム形成プログラムの事業に関すること>

文部科学省 産業連携地域振興課 拠点形成・地域振興室

電話：03-6734-4196

Mail：local-ecosystem@mext.go.jp

<報道に関すること>

九州大学 広報室

電話：092-802-2130

Mail：koho@jimu.kyushu-u.ac.jp

東京農工大学 総務・経営企画部 企画課 広報係

電話：042-367-5930

Mail：koho2@cc.tuat.ac.jp