

令和 5 年 4 月 15 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K19010

研究課題名（和文）革新的有機半導体エレクトレットの創製

研究課題名（英文）Development of high-performance organic semiconductor electrets

研究代表者

中野谷 一（Nakanotani, Hajime）

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：90633412

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では、静電誘導型振動発電素子の高性能化を実現に向け、その核心材料であるエレクトレット材料の高性能化を目標に研究を実施した。有機低分子蒸着薄膜が自発的に形成する分極に着目し、薄膜中の分子配向をより積極的に誘起可能となる分子骨格を提案した。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、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な分子をデザインして評価した。開発した有機自発配向分極膜は、分極極性が制御されるとともに、100 nmの膜厚で ± 10 V以上の自発配向分極を示した。これは実用化されているエレクトレット材料の性能を駕する値である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、有機低分子材料の成膜条件が自発配向分極特性に極めて大きく影響すること、さらに分子設計により分子配向を積極的に誘起し分極極性を制御できることを明確に示した。今後、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期待される。また自発配向分極薄膜は、有機EL素子などの電荷注入特性にも大きく影響することから、本研究成果は有機EL素子などに代表される有機エレクトロニクスデバイス開発にも寄与できると期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we aimed to improve the performance of organic electret materials, which are the core materials of vibrational power generation devices. Focusing on the spontaneous orientation polarization formed in organic small-molecular-deposited thin films, we propose a molecular framework that can more actively induce molecular orientation. Specifically, we adjusted the surface energy on the film surface by introducing an alkyl fluoride group into the molecular backbone. The developed organic self-orientated polarized film showed controlled polarization polarity and more than 10 V of self-orientated polarization at a film thickness of 100 nm. This value surpasses the performance of electret materials in practical use.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：自発配向分極 振動発電 極性制御 有機低分子材料 分子配向

1. 研究開始当初の背景

IoT (Internet of Things) 社会の実現は、医療・ヘルスケア、農業、教育、工業分野などにおける様々なイベントがインターネットに繋がることで、ビッグデータ収集など次世代の社会基盤となりうる可能性を秘めている。IoT 社会の実現に向けてはトリリオンセンシングの概念に代表されるように、ありとあらゆるモノや場所に情報を取得するためのセンサーを実装する必要がある。このようなセンシング社会の到来に向け、センサー素子の高性能化が重要であることは言うまでもないが、別の視点から考えると、それらのセンシングデバイスを動作させるために必要な電源を如何にして供給するかという点も極めて重要な課題である。そこで近年、太陽光、廃熱、振動、電波などをエネルギー源とする“環境発電技術”が大きく注目を集めている。

本研究ではこれらの環境発電技術の中でも振動発電に着目した。振動発電は、人や物体の動きなどにより発生する振動に由来する微小なエネルギーを、電気エネルギーに変換する発電方式である。得られる発電量はごく僅かであるが、振動エネルギーという環境中に多く存在する未利用エネルギーから電気エネルギーを取り出すことが可能となる。特に振動発電の大きな利点として、他の環境発電技術と比較して、設置する場所の制限が少ないという点が挙げられる。明るさ（太陽光発電）や温度差（温度差発電）といった外的要因に振動発電効率は左右されず、振動が発生する場所ならどこでも発電することができる。振動発電の方式としては、電磁誘導方式、静電誘導方式、逆磁歪方式、圧電方式などがあるが、本研究では、自動車の走行などによって発生する振動などの低加速度・低周波振動からも電力を取り出すことができるうえ、小型化も容易であるためである静電誘導方式に着目した。特に、静電誘導方式振動発電素子の高性能化を実現するための核心材料であるエレクトレット材料に着目した。

近年ある種の有機薄膜が、自発的にエレクトレットを形成するということが徐々に明らかとなりつつある (Y. Noguchi, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 58, SF0801, 2019)。例えばアルミニウム錯体である Alq_3 は、表面電荷密度 (σ) 1.4 mC m^{-2} 程度と実用レベルの表面電荷密度を示す (実用化されているフッ素系樹脂膜の σ は $\sim 1 \text{ mC m}^{-2}$ 程度)。このような自発配向分極有機低分子膜は、従来は必要不可欠であったコロナ帯電処理などの外部帯電処理を必要としないため、製造コストを低下できるとも期待される。事実、千葉大学 (現群馬大学) の田中らは、自発配向分極を示す有機低分子薄膜を用い、小さな出力ではあるが振動発電可能であることを初めて報告している (Y. Tanaka et al., Sci. Rep., 2020, 10, 6648)。しかし、これまでに探索された有機自発配向分極膜は、1) 可視光照射による自発配向分極の消失、2) 有機薄膜の未だ不十分な自発配向分極性能 (報告されている自発配向分極はおおよそ 50 mV nm^{-1} 程度) といった課題があり、その実用化を阻んでいる。もしも、極めて大きな σ を示す有機エレクトレット材料を実現できれば、有機分子薄膜の特徴を最大限に生かすことで、複雑な形状へ追従でき、伸縮・折り曲げなど様々な形状へ変形できる振動発電素子が実現できると期待される。

2. 研究の目的

振動発電素子の出力電圧は σ の二乗に比例し、 σ は自発配向分極の大きさに依存する。すなわち、有機薄膜の特徴であるフレキシブル性を担保すべく可能な限り薄い膜で大きな σ を達成するためには、これまでになく大きな自発配向分極を示す有機分極材料を創出することが必要である。これまでに、有機低分子薄膜を真空蒸着法により成長する過程で、分子の永久双極子モーメント (PDM) が膜厚方向に向きを揃えて配向し、薄膜の成長方向に大きな分極を形成することが報告されている。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、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も報告されている。これまで有機 EL 素子で用いられるような低分子分子が自発配向分極を示すことが報告されてきたが、意図的な制御を可能にする分子設計は未だ未開拓であった。また極性有機分子の PDM と自発配向分極特性の相関が議論されているが、両物性に明確な相関関係はなく、膜中での分子配向など異なる因子が関与していることが示唆されている。そこで本研究では、1) 分子

構造を系統的に変化させた極性分子薄膜の自発配向分極特性および分子配向特性の実験的解析と、2) 計算解析手法を融合することで、有機薄膜における自発配向分極の起源を解明すること、そして得られた知見を分子デザインへとフィードバックすることで、革新的有機エレクトレット材料を創出することを研究目的とした。

3. 研究の方法

有機低分子薄膜は真空蒸着法を用いて 10^{-4} Pa 以下の真空条件で成膜した。成膜した有機低分子薄膜の自発配向分極特性（表面電位）の測定は、成膜用真空蒸着装置に接続されたケルビンプローブ評価用真空槽内で実施した。成膜から測定までの間に大気暴露はなく、また光照射による影響を避けるために暗条件下で成膜および測定を実施した。ケルビンプローブは K.P.社製の UHVKP020 を用い、参照電極としては ITO 電極を用いた。研究代表である中野谷は真空・評価装置の設計・構築、薄膜の試作・評価、および振動発電素子の設計・試作を担当し、研究分担者である田中は研究成果 2) の分子デザイン、薄膜の試作・評価、および振動発電素子試作・評価を担当した。

4. 研究成果

1) 有機極性分子薄膜における自発配向分極特性の成膜条件依存性

本研究では図 1a に一例を示す分子群について検討した。まず、(i) 有機薄膜成膜中での蒸着回数（堆積時間）、

(ii) 分子の置換基変化が SOP に及ぼす影響について検討した。薄膜表面の電位はケルビンプローブ法によって測定し、膜厚変化から算出される GSP の値を比較することで行った。また、静電式振動発電素子の作製・特性評価を行った。有機薄膜成膜中での測定・蒸着回数を増加させた薄膜（Small-step 試料）では、いずれの薄膜においても連続成膜した薄膜と比較して明確に GSP が低下する挙動が観測された（図 1b）。これは蒸着の停止により膜の最表面層にある分子が表面をある程度拡散し、分子の永久双極子モーメントを打ち消す（最安定なエネルギーとなる）ように配向し安定化したためと考察できる。すなわち、分子配向のランダム化により膜厚方向の分子配向率が下がることで、GSP が小さくなったものと考察される。一方で連続成膜した PO9 と CNBzIm 薄膜の GSP はそれぞれ 45、77 mV/nm であり、同一の置換位置に異なる種類の置換基が付いた二つ分子では、大きな GSP の差が見られた。実測の GSP 値より計算された分子秩序パラメータ ($\langle \cos \theta \rangle$) はそれぞれ 0.032、0.078 となり、CNBzIm 分子の方がより分子配向していることが示唆される。この要因としては、分子長や分子形状に起因すると考察しているが、今後より詳細な議論をする上では、配座異性体を考慮した議論が必要である。次に CNBzIm 膜をエレクトレットとして使用した静電式振動発電素子を作製した。先行研究で用いられた分子である TPBi を使用した振動発電素子の 3 倍程度の出力電流が確認された（図 1c）。

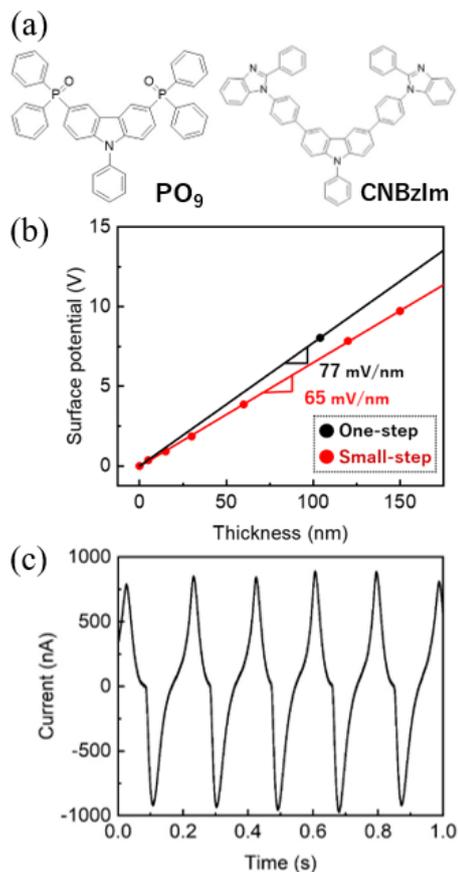


図 1: (a) 本研究で用いた分子の構造, (b) One-step または Small-step で成膜した CNBzIm 薄膜の GSP スロープの比較, (c) 試作した振動発電素子の出力特性

2) 極性有機分子による薄膜表面電位制御

上記までの研究において、有機低分子材料の成膜条件が GSP に極めて大きく影響することが

分かった。GSP 値をより高めるためには、薄膜成長中に分子配向をより積極的に誘起可能となる分子骨格が必要である。そこで次に、分子中にフッ化アルキル基(例えばトリフルオロメチル基)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な分子デザインを提案し、検討を進めた(図2)。図2には本研究で開発した分子の一例：2,2-bis[4-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)phenyl]hexafluoropropane (6F-2TRZ)の分子構造を示す。中心骨格のトリフルオロメチル基に対して電子ドナーもしくは電子アクセプターとなる置換基を末端に修飾することにより、分子内で誘起される PDM の大きさおよびベクトル方向を制御することが可能となる。すなわち、フッ化アルキル基と組み合わせる官能基の性質により、分子内双極子モーメントの方向と分子運動性を調整し、蒸着薄膜における自発配向分極の極性および大きさを制御できる。このような分子設計により、アモルファス性を

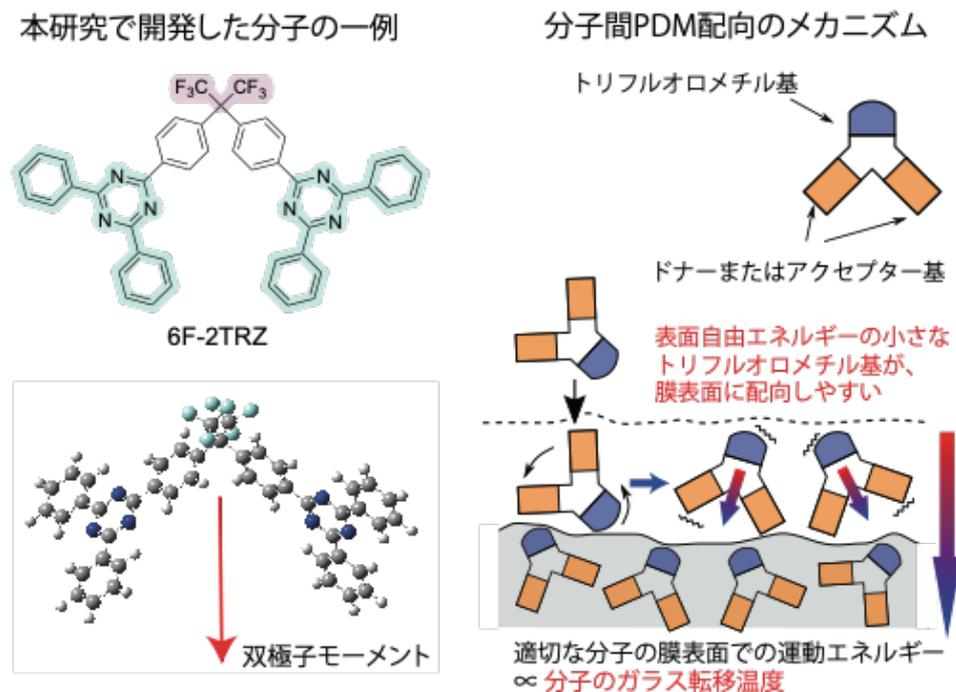


図2：本研究で開発した分子の一例（6F-2TRZ）と分子間 PDM 配向（GSP 発現）のメカニズム

維持されつつ、有機分子が薄膜垂直方向に配向する割合が増加するため大きな自発配向分極が得られる。

開発した有機自発配向分極膜は、100 nm の膜厚で±10 V 以上の自発配向分極を示した(図3)。これは膜厚 1μm 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ある。6F-2TRZ 薄膜の GSP スロープ値は-108 mV/cm、3F-3BN 薄膜の GSP スロープ値は 168 mV/cm であった。秩序パラメーターはそれぞれ 0.26、0.33 と計算され、分子配向度が極めて高いことが確認された。興味深い点は、いずれの分子も同程度の PDM を有しながら、その GSP 値が異なることである。例えば 6F-2TPA 分子は非常に小さな自発配向分極を示す。これは分子薄膜堆積中の分子運動に起因すると考察できる。分子が薄膜最表面で拡散しやすい場合、研究成果 1) での結果と同様に、分子は双極子-双極子相互作用によりより安定な構造をとると考えられる。分子運動は分子のガラス転移温度と強く相関するため、これら分子のガラス転移温度は GSP 値に対して極めて重要なパラメーターであると結論できる。事実、6F-2TPA のガラス転移温度は 70 °C であるが、6F-2TRZ のガラス転移温度は 132 °C と高い。

図4には一例として 6F-2TRZ を用いて試作した振動発電素子の概略図と出力特性を示してい

本研究で開発したGSP材料と、既知材料との比較

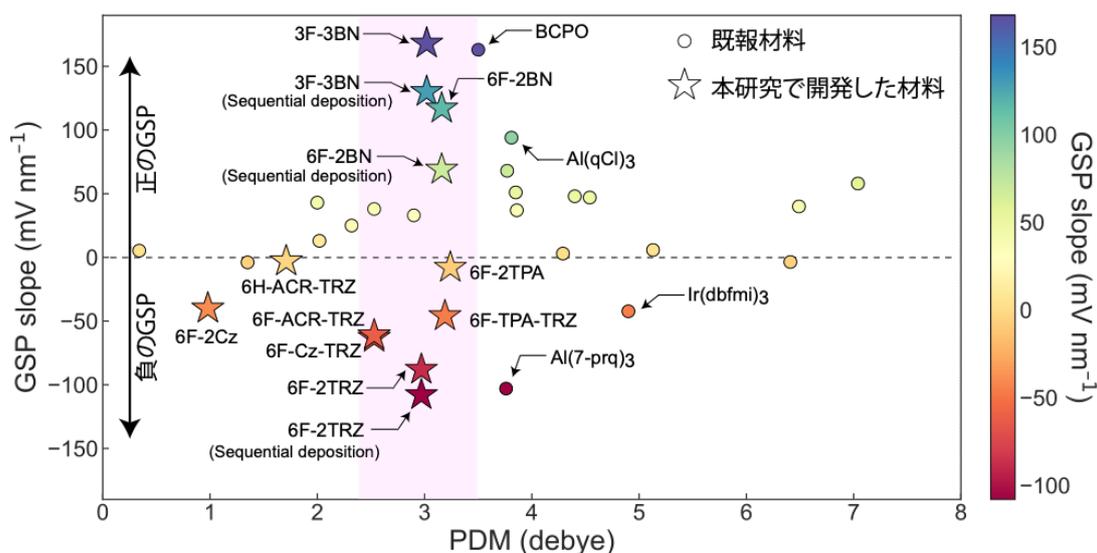


図 3: 本研究で開発した GSP 材料と、既知材料の GSP スロープの比較。本研究で設計した化合物は、3 デバイ程度の PDM を有しているが、その大きさと極性を分子デザインにより制御できている。

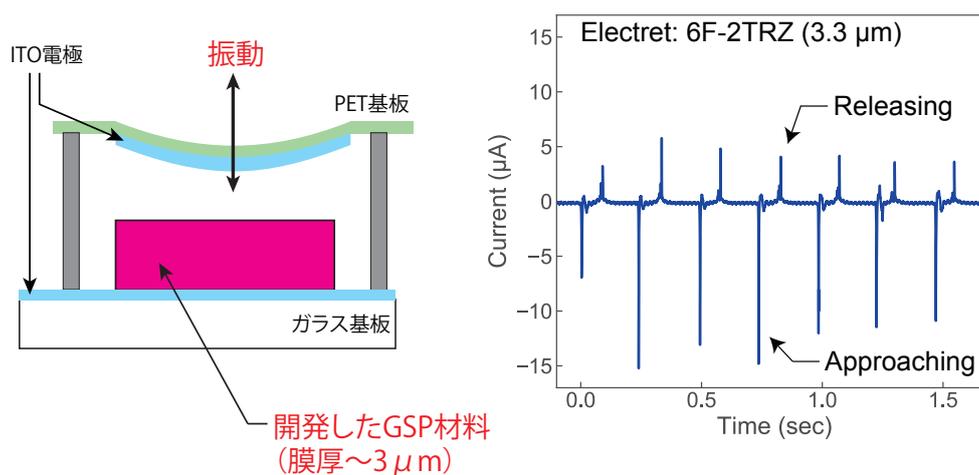


図 4: 本研究で試作した振動発電素子の概略図 (左) と出力特性 (右)

る。エレクトレット層の膜厚はおよそ 3 μm であり、その表面電位は 300 V 程度に達する。エレクトレット層上部に配置された ITO 電極付き PET 基板を振動させることで、図に示すような明瞭な電圧信号の発生を確認することができた。また 3F-3BN 薄膜を用いた場合は、その極性の違いにより出力極性も変化することも確認することができた。

3) まとめと今後の展望

自発配向分極薄膜は、有機 EL 素子などの電荷注入特性にも大きく影響することから、本研究成果は有機 EL 素子などに代表される有機エレクトロニクスデバイス開発にも寄与できると期待される。またさらに、本研究では分子デザインにより配向分極の極性を制御できることを明らかとした。今後、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期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tanaka Masaki, Auffray Morgan, Nakanotani Hajime, Adachi Chihaya	4. 巻 21
2. 論文標題 Spontaneous formation of metastable orientation with well-organized permanent dipole moment in organic glassy films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Materials	6. 最初と最後の頁 819 ~ 825
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41563-022-01265-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 田中 正樹, Morgan Auffray, 中野谷 一, 安達 千波矢
2. 発表標題 高秩序な自発配向を誘起する極性分子の設計指針
3. 学会等名 有機EL討論会 第33回例会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	田中 正樹 (Tanaka Masaki) (50830387)	東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・助教 (12605)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------