



国立大学法人

東京農工大学

Tokyo University of Agriculture and Technology

表面電位の極性・大きさを自在に 制御して有機薄膜作製が可能に！

大学院工学研究院

生命機能科学部門

助教 田中正樹

2022年9月20日

発表内容

- 有機蒸着薄膜の表面電位について(背景)
- 開発した新規有機分子の特徴と実験データ
 - フッ化アルキル骨格分子の自発配列
 - 蒸着薄膜の表面電位
 - 応用、耐久性
- 想定される用途
- 実用化に向けた課題
- 企業に期待すること

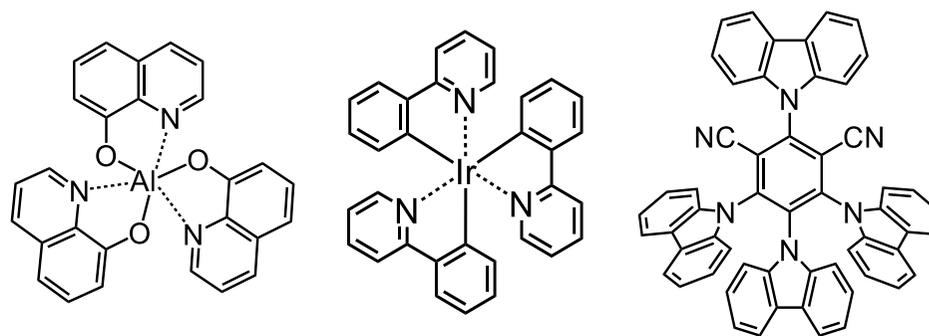
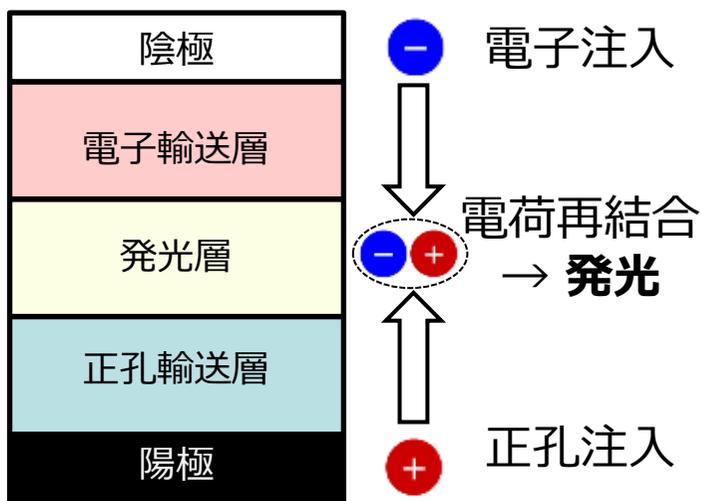
研究背景

有機半導体デバイス

- ・ 有機EL
- ・ 有機太陽電池
- ・ 有機トランジスタ など

薄膜化(~100 nm)により
優れた機能を実現してきた

有機EL素子：非晶質(アモルファス)薄膜の積層構造



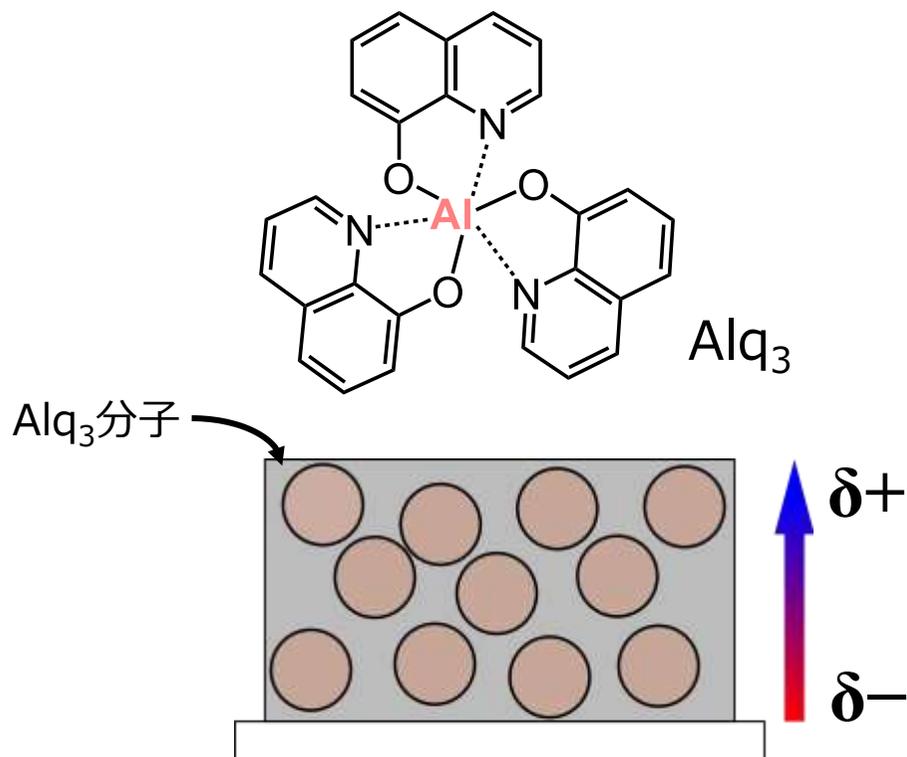
有機ELで用いられる発光分子

薄膜物性の設計が重要！

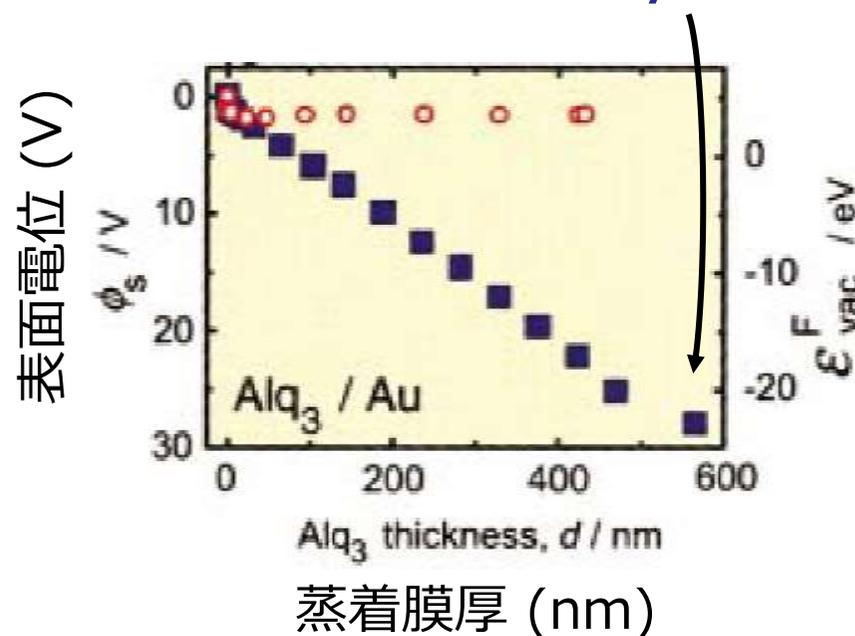
真空蒸着膜の表面電位

表面電位：薄膜表面と基板(0 V)との電位差

E. Ito et al., *J. Appl. Phys.* **92**, 9306 (2002).



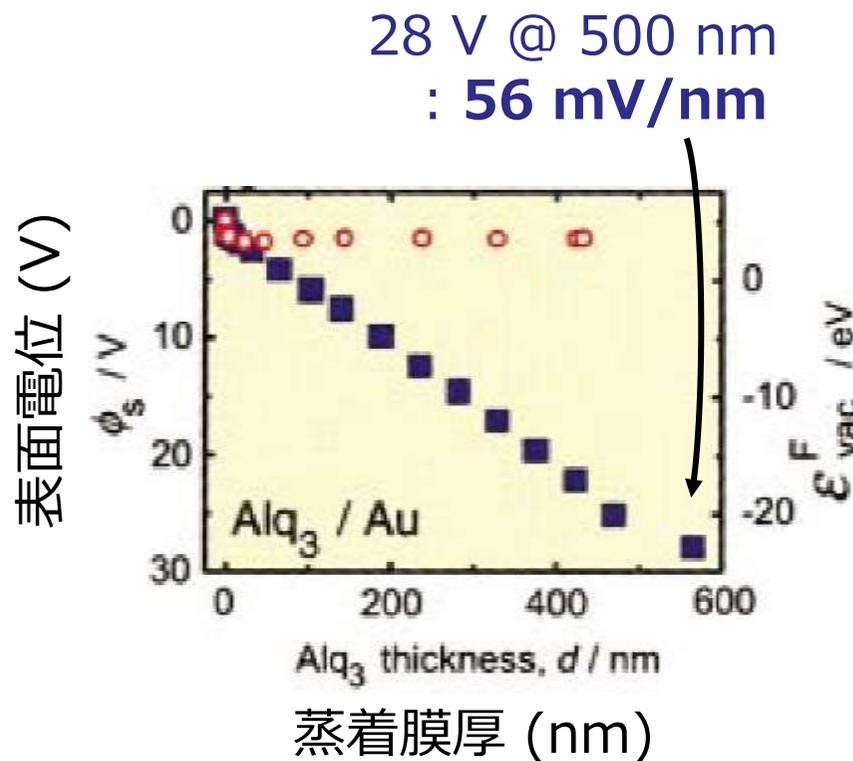
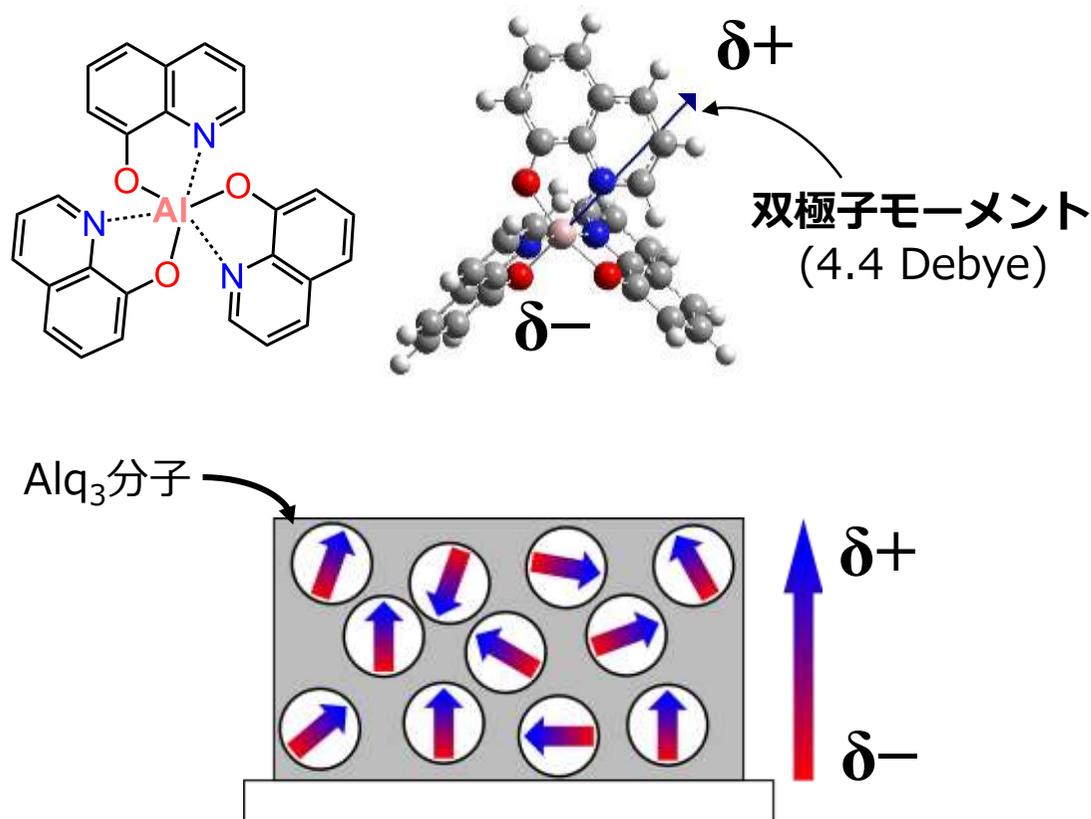
28 V @ 500 nm
: 56 mV/nm



表面電位は膜厚に比例して大きくなる

極性分子の自発的な配列

E. Ito et al., *J. Appl. Phys.* **92**, 9306 (2002).



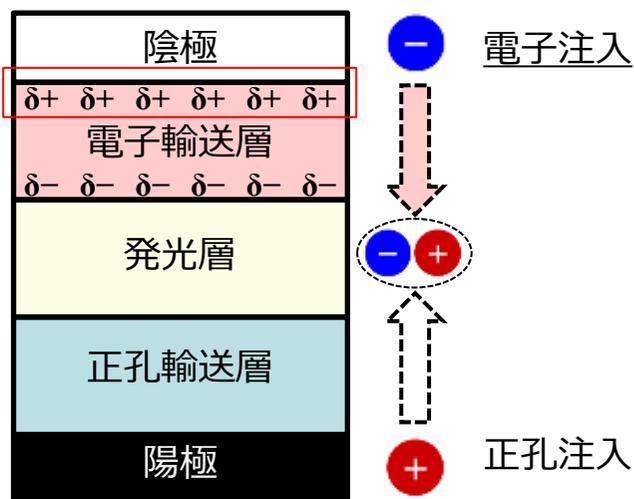
双極子モーメントの自発的な配列

→ 成膜するだけで表面電位を発生・分極膜形成

自発分極膜の応用①

有機半導体デバイスにおける表面電位の影響

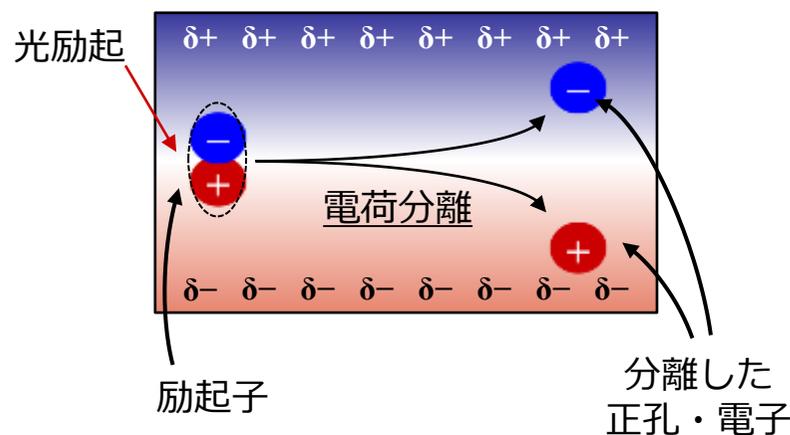
電気特性への寄与



正の表面電位が電子注入を促進
→有機ELの駆動電圧を低下

Appl. Phys. Lett., **102**, 203306 (2013).

光物性への寄与



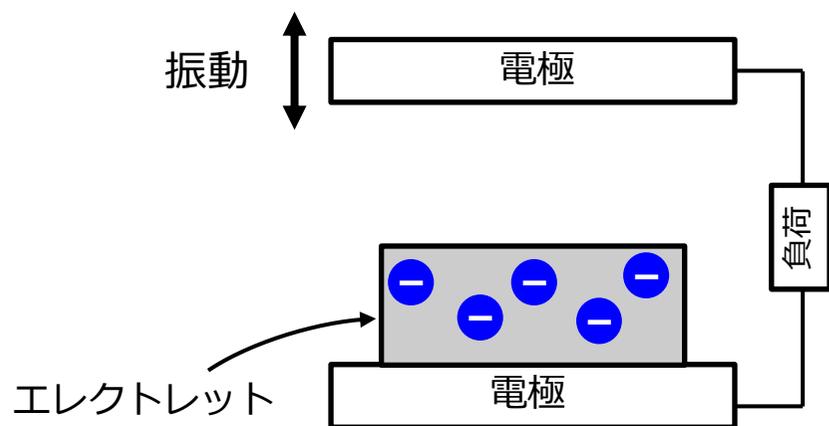
表面電位が電荷分離を促進
→太陽電池の効率を向上

Nat. Commun., **10**, 5748 (2019).
Adv. Opt. Mater., **8**, 2000896 (2020).

薄膜の分極を駆使してデバイス高性能化！

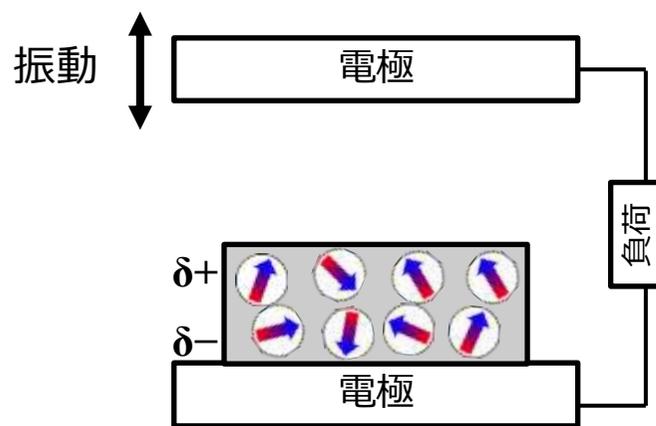
自発分極膜の応用②

エレクトレット：半永久的に帯電・分極を保持する材料
静電式振動発電へ応用 → IoT用センサの電源として期待
(ボタン電池などの代替)



従来：高分子膜
(荷電処理が必要)

J. Micromech. Microeng., **21**, 125016 (2012).



表面電位を有する蒸着薄膜
→ **自己組織化エレクトレット**

Sci. Rep., **10**, 6648 (2020).

容易に作製可能な環境発電デバイスの実現！

従来技術とその問題点

分極膜の応用

- 有機半導体デバイス
- エレクトレット(振動発電)



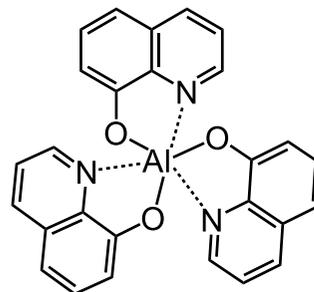
表面電位の制御が必要

- 表面電位を大きくする
- 極性を制御する
(ほとんどの分子が正の表面電位)

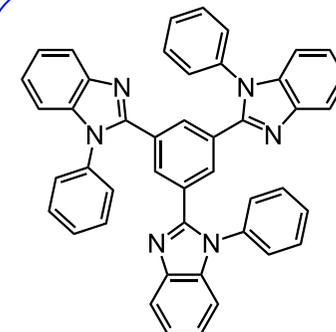
課題・問題点

- 表面電位を制御可能な分子技術は未開拓

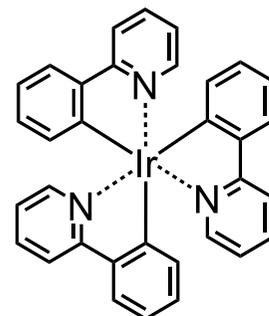
Org. Electron., **58**, 313 (2018).



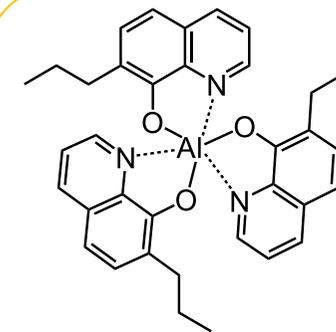
Alq₃
56 mV/nm
(4.4 Debye)



TPBi
43 mV/nm
(7.0 Debye)



Ir(ppy)₃
-3.6 mV/nm
(6.4 Debye)

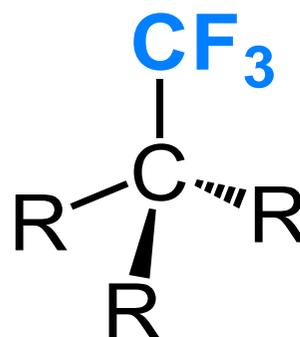
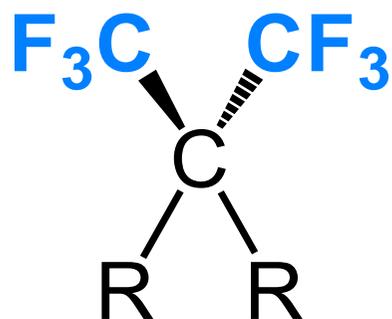


Al(7-prq)₃
-103 mV/nm
(3.7 Debye)

表面電位の発生起源は未解明

新技術の特徴・従来技術との比較

フッ化アルキル分子骨格



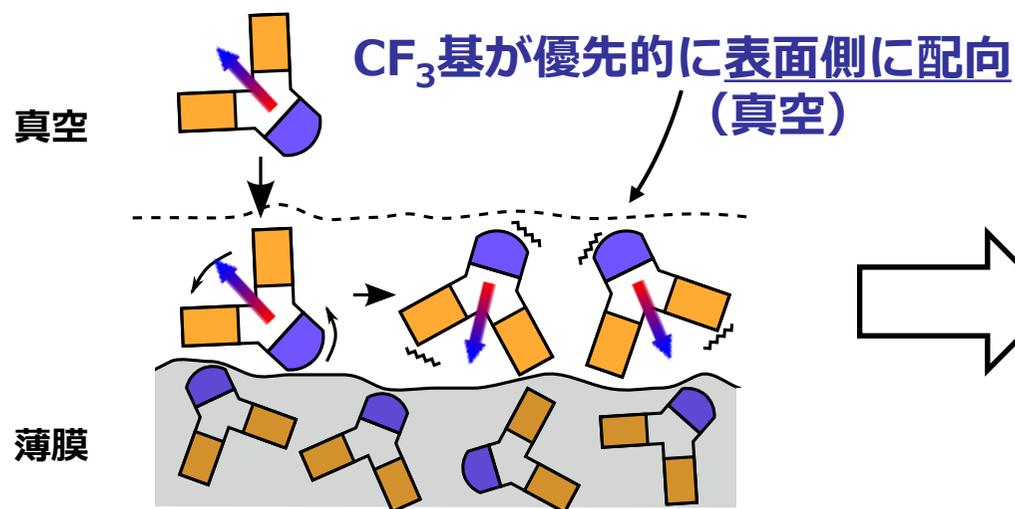
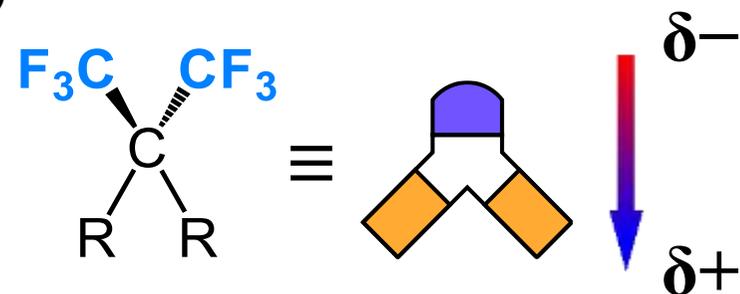
- CF₃基が薄膜の表面(真空)側に配向しやすいことを発見
- 表面電位の極性(正・負)を狙い通りに設計可能
- 従来分子の2倍以上の表面電位を形成することに成功

M. Tanaka et al., *Nature Materials*, **21**, 819-825 (2022).

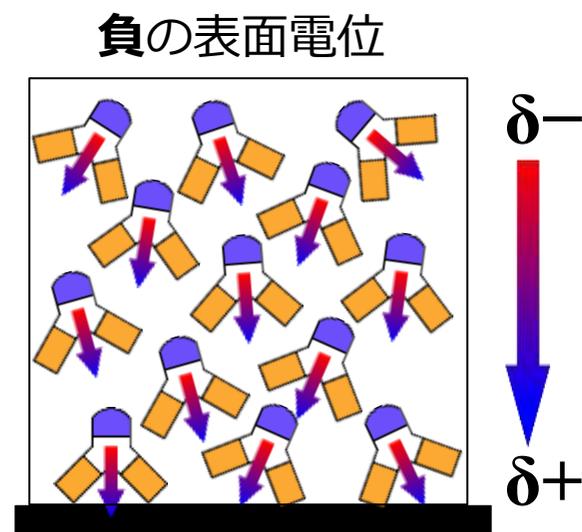
フッ化アルキル分子の配列機構

CF₃基の特徴 (F原子の電気陰性度が大きいことに由来)

- 電子求引性が強い
- 表面張力・分散力が小さい
→他の分子と相互作用しにくい



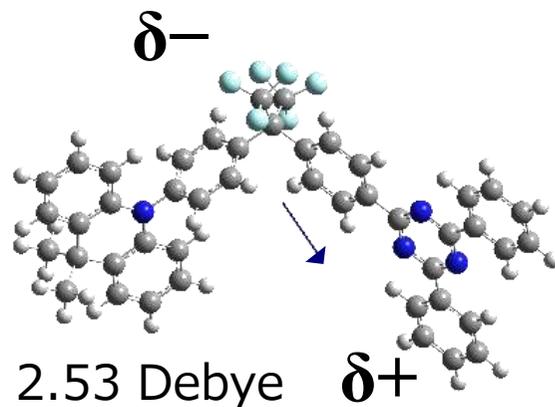
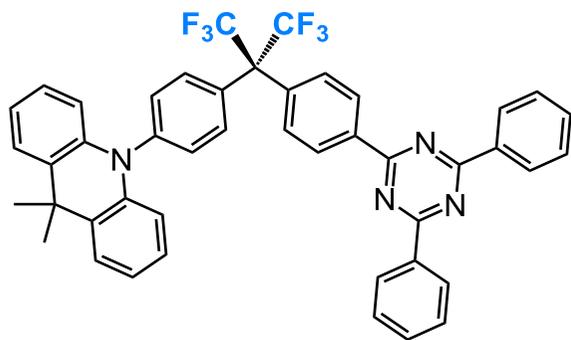
薄膜表面でCF₃基が自発的に配向



逐次的な配向分極の形成

実験方法

分子設計・計算



量子化学計算：
Gaussian16 B3LYP/6-31G(d)

量子化学計算からわかること

- 分子の最安定構造
- 双極子モーメントの向きと大きさ
- あくまで単一分子の情報のみ

成膜・薄膜評価

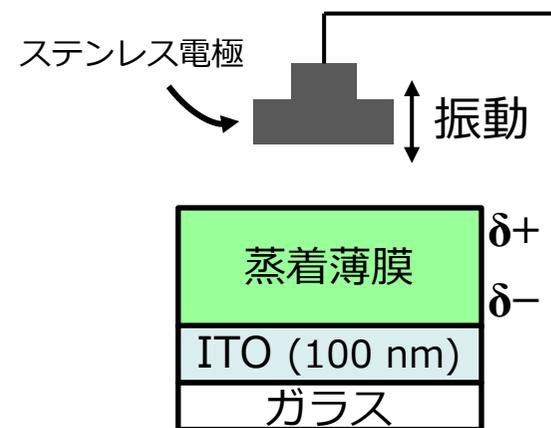
真空蒸着

- 抵抗加熱
- 蒸着レート：0.1 nm/s
- 基板：ITO付ガラス
- 基板温度：室温

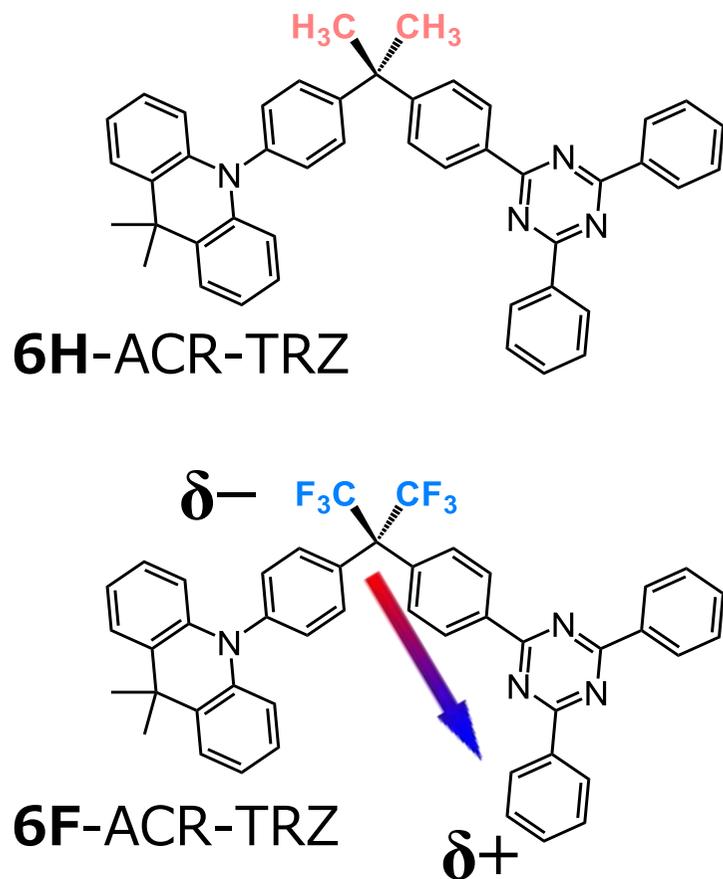
表面電位測定

- ケルビンプローブ法
- 真空一貫で成膜-測定

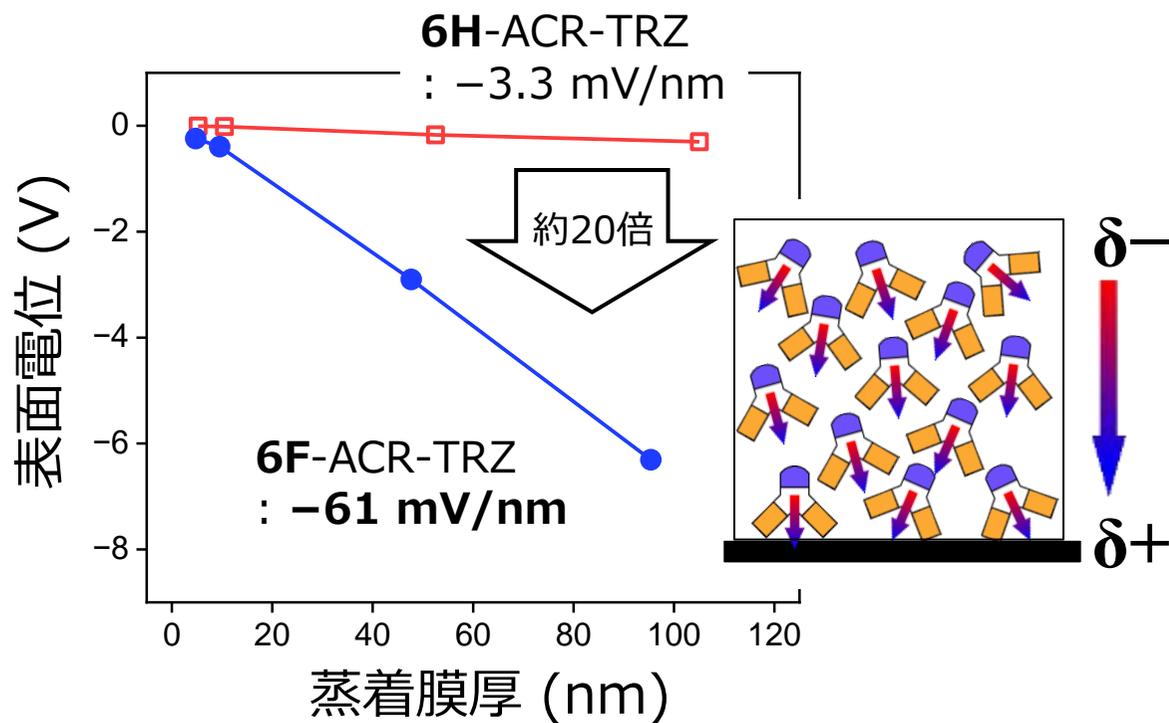
*ITO: 酸化インジウムスズ、透明電極



フッ化アルキル骨格の効果



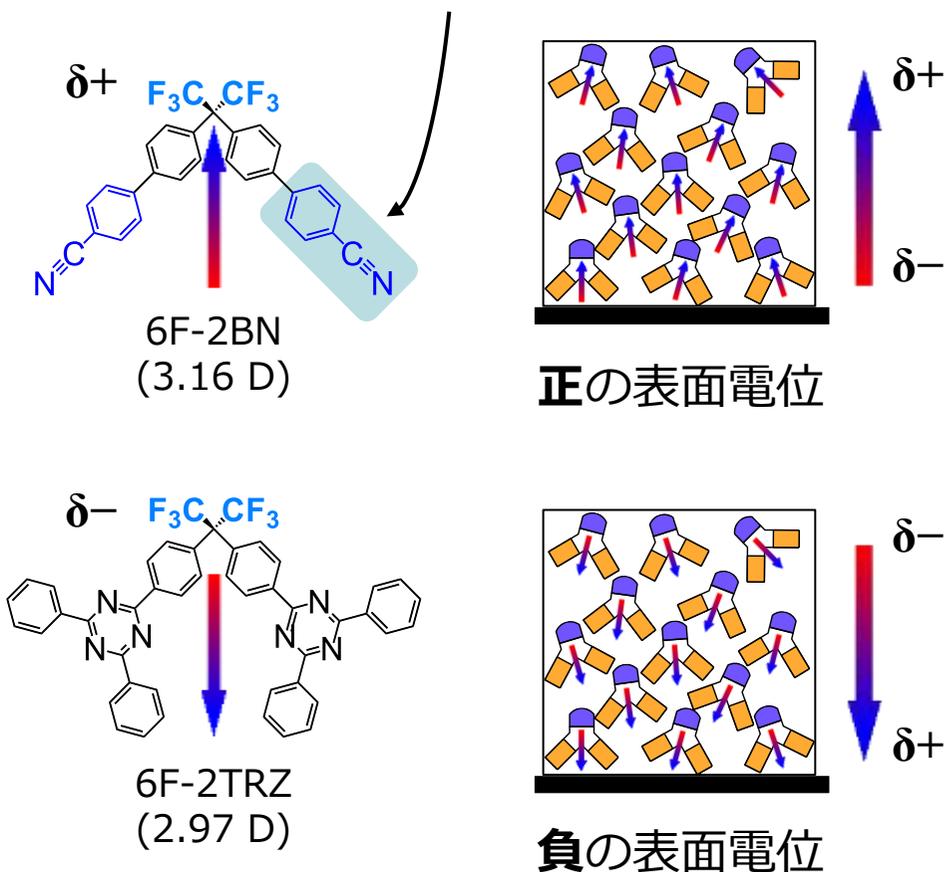
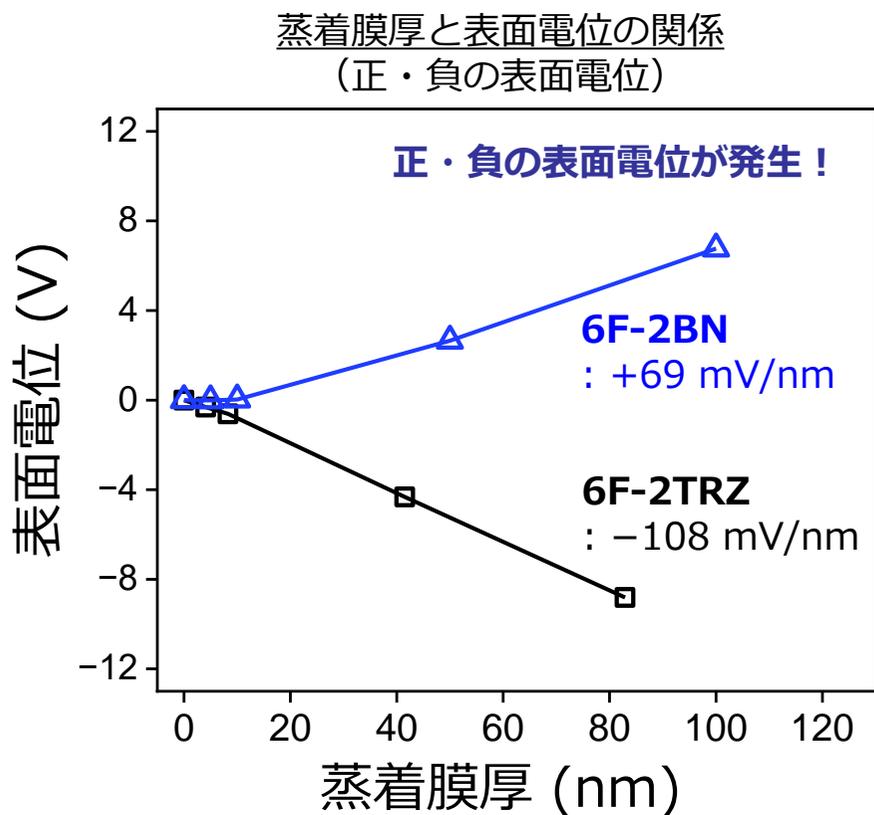
蒸着膜厚と表面電位の関係
(アルキル骨格 vs. フッ化アルキル骨格)



CF₃基が表面側に配向し、負の表面電位を発生

表面電位極性の制御

CF₃基とは反対向きに双極子モーメントを持つ官能基の導入

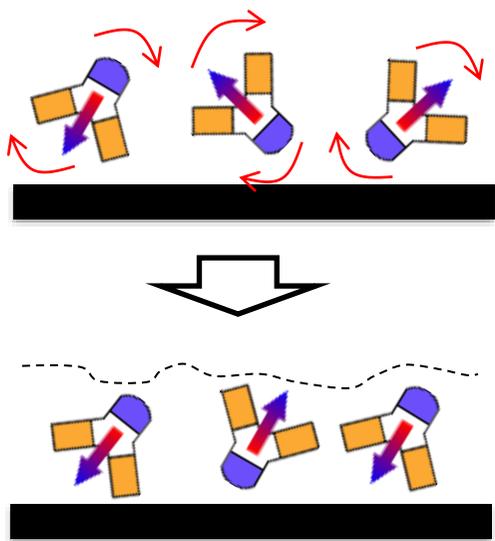


導入する官能基により狙い通りの表面電位極性を発生させることが可能

表面電位の大きさの制御

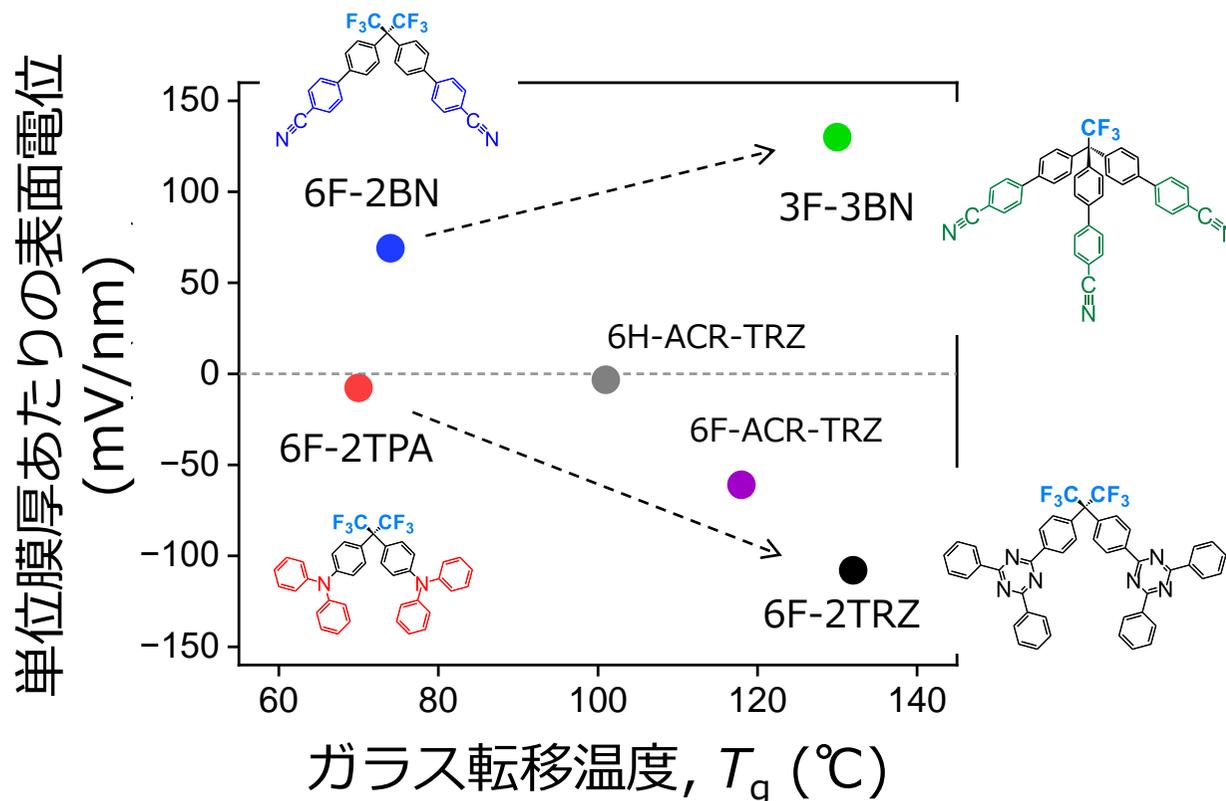
表面電位の大きさを決める因子
：ガラス転移温度 T_g
(基板上での分子運動性に相関)

➤ 過剰な分子運動 (T_g が低い分子)



分子配列がランダム化してしまう
→表面電位が小さくなる

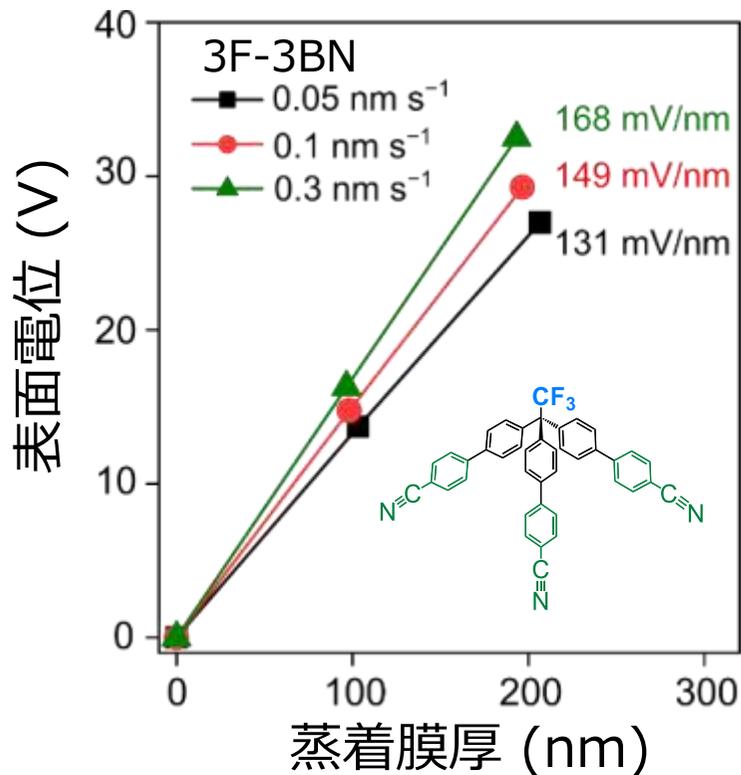
分子のガラス転移温度(T_g)と表面電位の関係



分子の熱物性が表面電位制御のカギ

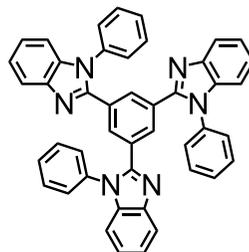
従来分子との比較

各蒸着レートでの表面電位



高速蒸着により表面電位が向上
→ 分子配列が改善

従来分子 TPBi



+66 mV/nm
分子配向度：~10%

*分子配向度
=(表面電荷密度)/(分子の双極子モーメント×分子密度)

新規開発した分子

3F-3BN

+168 mV/nm
分子配向度：33%

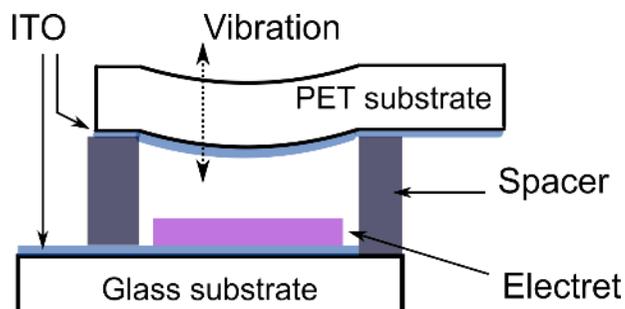
6F-2TRZ

-108 mV/nm
分子配向度：26%

従来分子に対して、2倍以上の表面電位を実現！

振動発電への応用

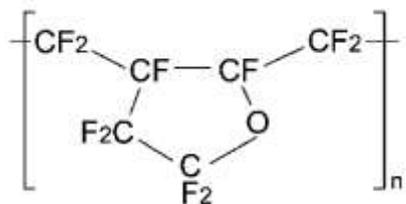
素子構造



エレクトレット膜厚: 3.3 μm
スペーサー膜厚: 23 μm

高分子エレクトレット

(荷電処理が必要)



CYTOP

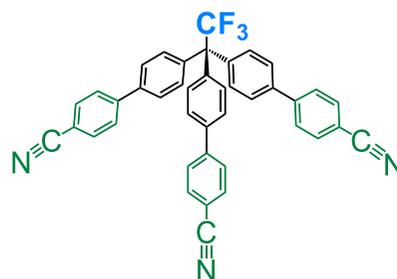
表面電荷密度 $|\sigma| = 2.0 \text{ mC/m}^2$

発電出力 $\propto \sigma^2$

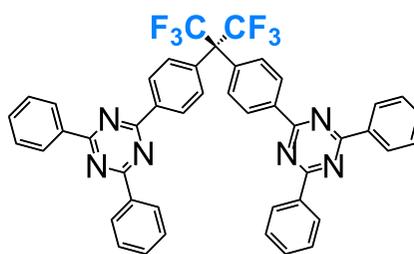
J. Micromech. Microeng., **21**, 125016 (2011).
IEEJ Trans., **6**, 101 (2011).

自己組織化エレクトレット

: 高分子エレクトレットに対して同等以上の表面電荷密度

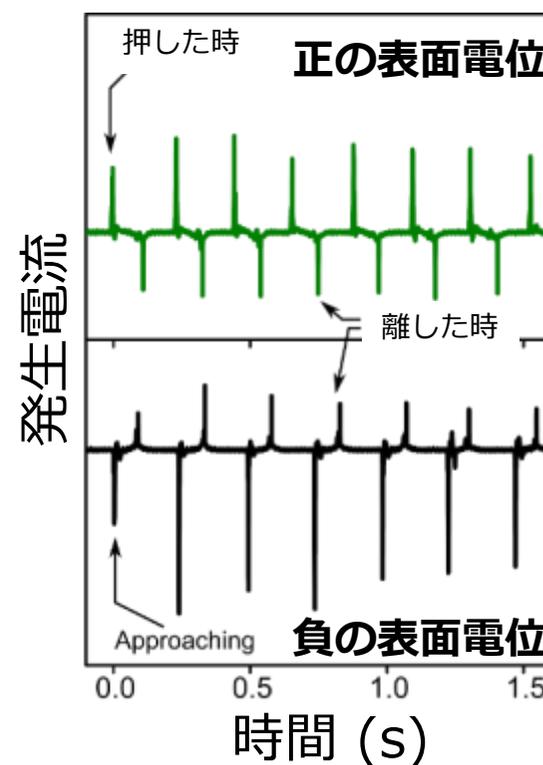


$|\sigma| = 4.5 \text{ mC/m}^2$



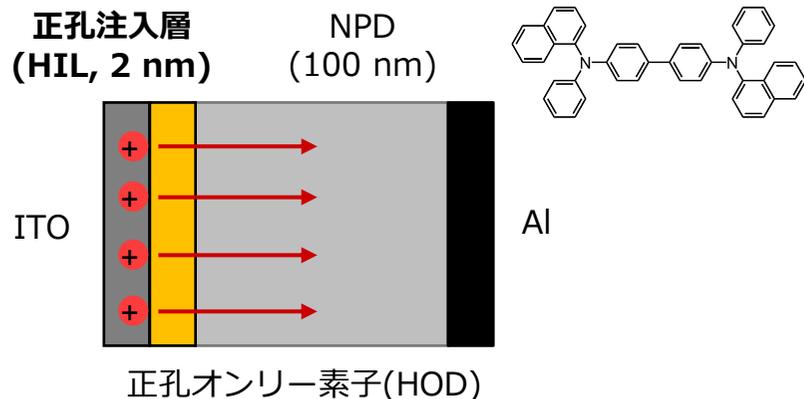
$|\sigma| = 2.8 \text{ mC/m}^2$

振動発電の発生電流応答

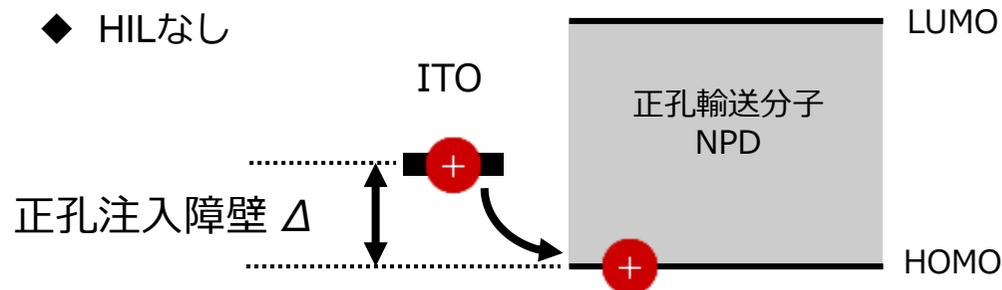


- 荷電処理を必要としないエレクトレットによる振動発電
- 表面電位の極性に依存する電流極性

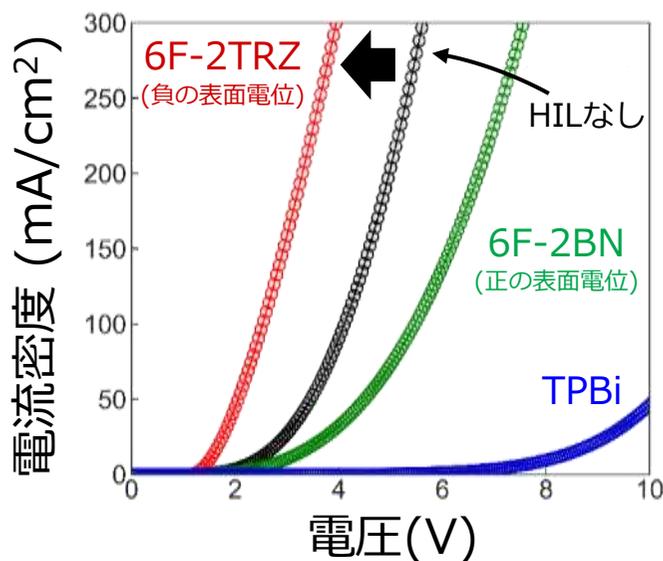
電荷注入層への応用



HOMO-LUMOエネルギーダイアグラム

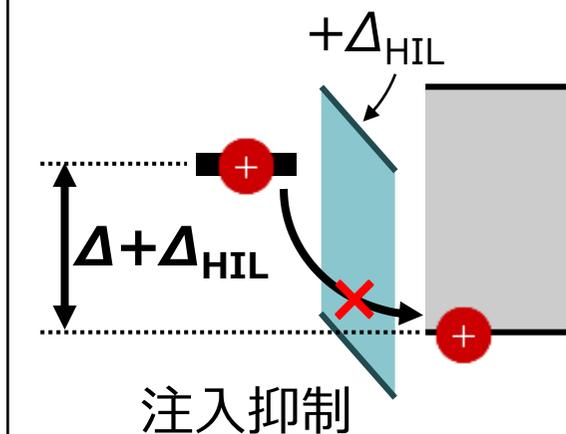


正孔オンリー素子の電流-電圧特性

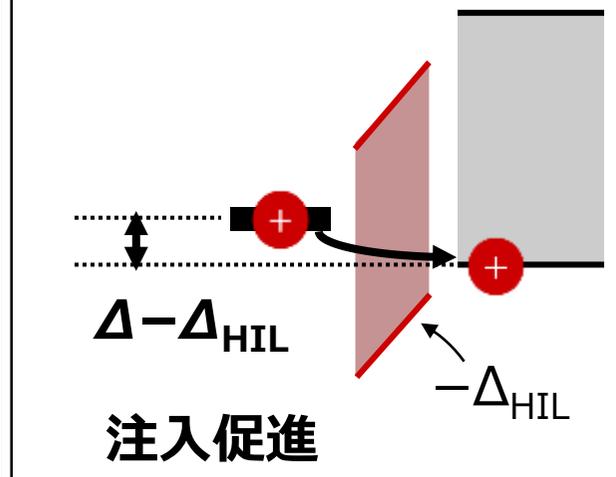


HIL: 6F-2TRZで低電圧化

◆ HIL: 6F-2BN (正の表面電位)



◆ HIL: 6F-2TRZ (負の表面電位)

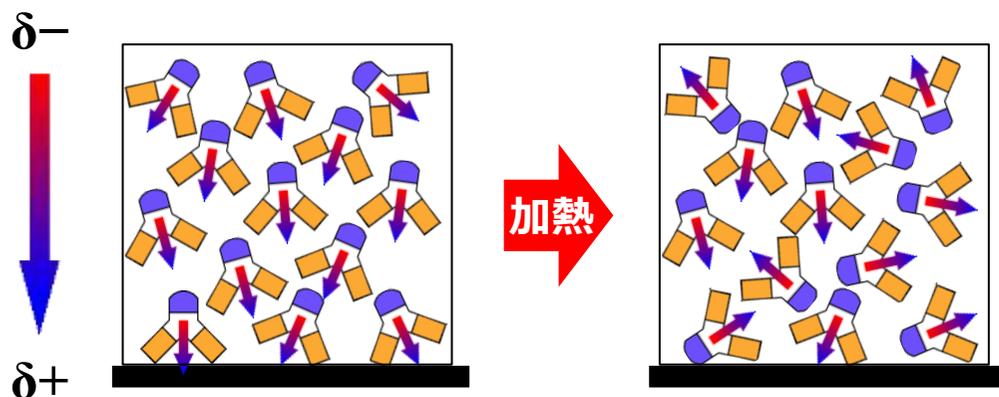


表面電位を有する薄膜により注入障壁を制御し、有機ELの駆動電圧を低下

表面電位の耐久性 (熱劣化)

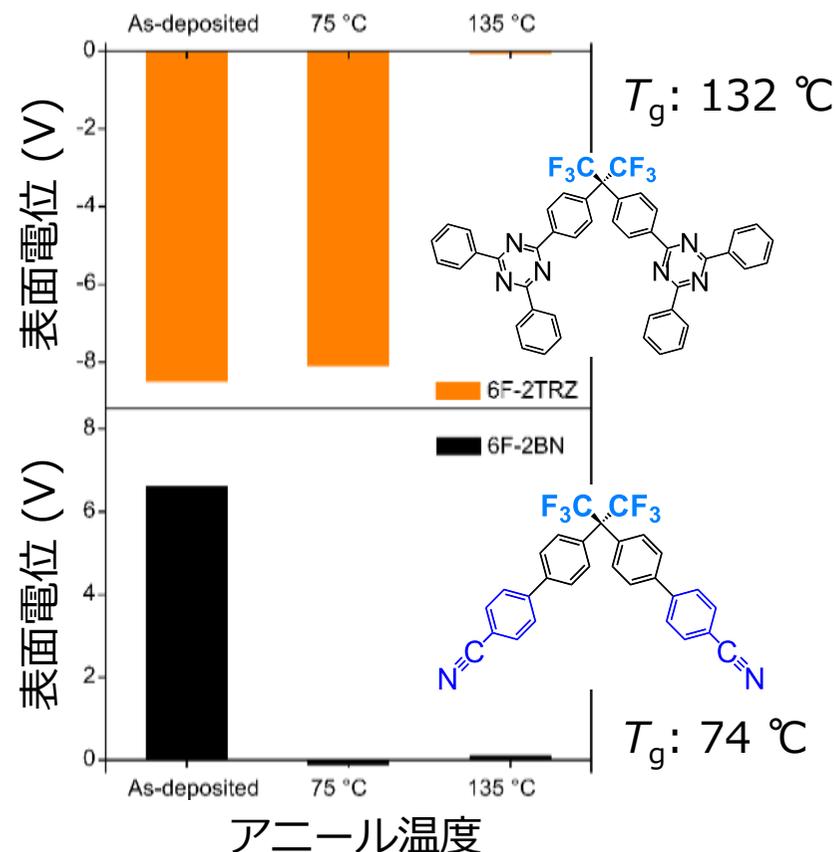
熱による劣化

: 膜構造 (分子配列) が乱れる



T_g 以上の加熱により分子配列が不可逆にランダム化
→表面電位が消失

成膜後の膜加熱による表面電位の変化

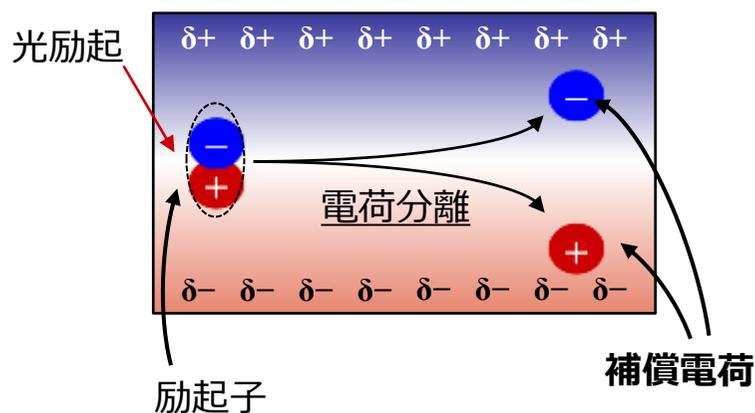


高 T_g の極性分子が有望

表面電位の耐久性 (光劣化)

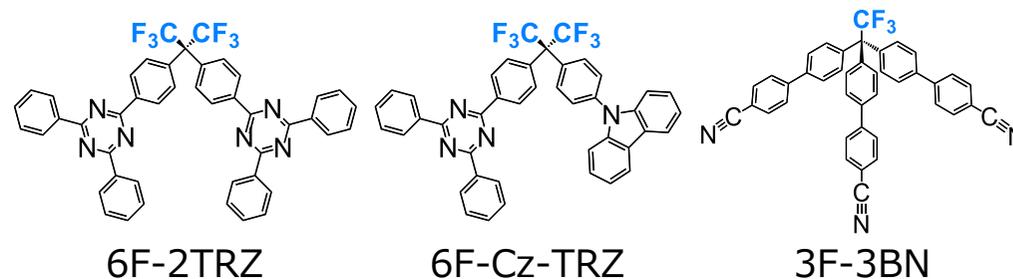
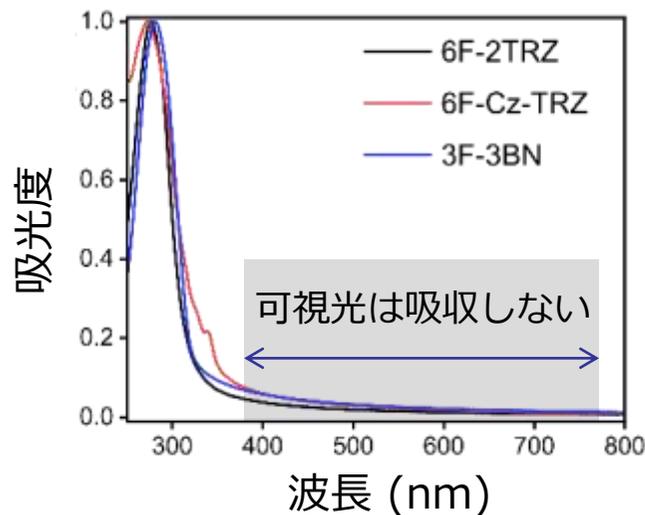
光による劣化

: 電荷分離により表面電位が打ち消される



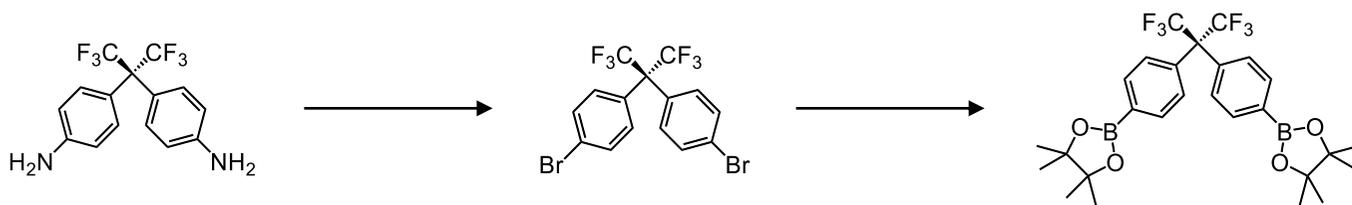
光吸収が根本的な原因

蒸着薄膜の吸収スペクトル

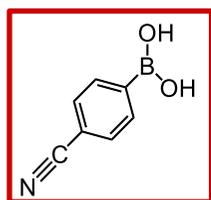


官能基の選択により光吸収を制御可能

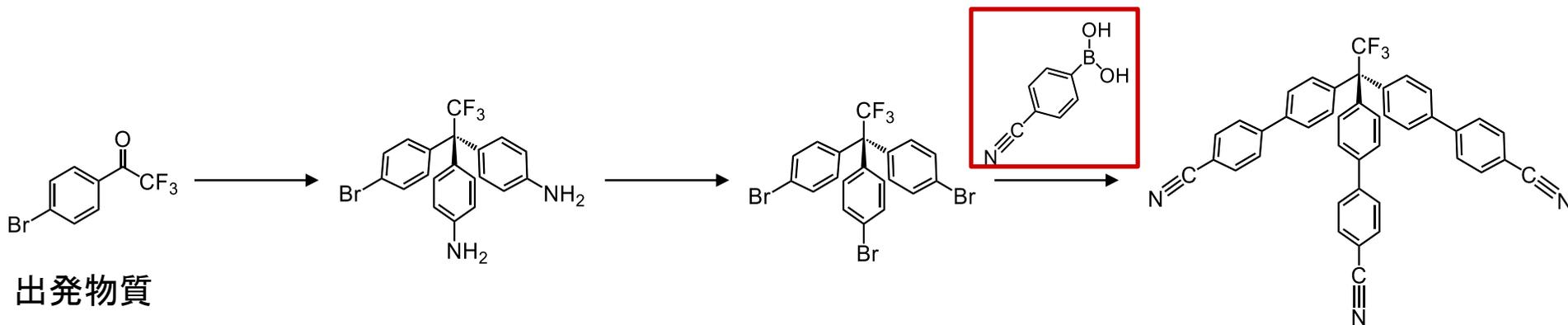
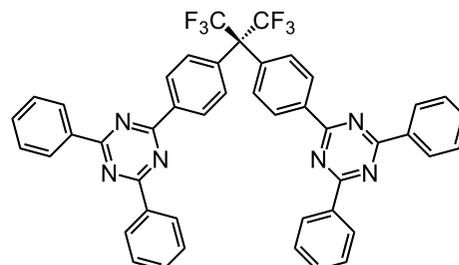
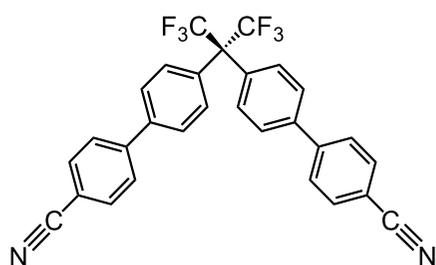
新規極性分子の合成経路



出発物質



選択するカップリング試薬により
多様な分子を合成可能



出発物質

想定される用途

- **エレクトレット(振動発電)**
 - 両極性の分極膜による高出力化など
- **有機ELなどの有機半導体デバイス**
 - 電荷注入促進、電荷蓄積、励起子解離
 - 溶媒を使用しないため、有機膜の上に積層可能
 - 下地に依存しない分子配列 → 任意の表面・界面に適用可能
- **表面に特定の官能基が配列する特徴を応用する
表面処理**
 - 薄膜の表/裏側に配列する官能基による表面の機能修飾

実用化に向けた課題

- **さらに大きな表面電位を発生する分子の開発**
 - ✓ 分子配向度：30% → ~100%
 - ✓ 分子の双極子モーメント：~3 Debye → できるだけ大きく
(双極子モーメントの大きさと配向度はトレードオフ関係である可能性あり)
- **表面電位を最大化する成膜条件の検討**
- **劣化メカニズムの詳細な理解と耐久性改善**

企業への期待

- **新規極性分子の開発・デバイス評価**
 - 有用分子骨格の合成技術
(有機半導体で用いられるような骨格に限らない)
 - デバイス特性の評価
- **成膜プロセスに関する開発**
 - 表面電位・耐久性を最大化する成膜条件
 - 乾式成膜(真空蒸着)・湿式成膜(スピンコートなど)
- **表面電位に限らず、分子を配列させることで解決が期待できる課題(ニーズ)の探索**

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称：膜、エレクトレット、振動発電素子、有機発光素子、分子設計法およびプログラム
- 出願番号：出願済み、未公開
- 出願人：国立大学法人東京農工大学、
国立大学法人九州大学
- 発明者：田中正樹、モーガン オフレ、中野谷 一、
安達 千波矢

お問い合わせ先

東京農工大学
先端産学連携研究推進センター

Tel 042-388-7550

Fax 042-388-7553

e-mail suishin@ml.tuat.ac.jp



MORE
SENSE

Tokyo University of
Agriculture and Technology

