

## 【助成 40-19】

### 強分極薄膜を自発形成する極性分子の開発

#### —分子の末端構造による分子配向制御—

研究者 東京農工大学工学部 助教 田中 正樹

#### 〔研究の概要〕

有機分子の自発配向を制御することで、薄膜の物性を精密に制御できる。本研究では、真空蒸着による成膜過程で、分子の永久双極子を自発配向することで分極薄膜を形成する極性分子を開発する。筆者はこれまでに、フッ化アルキル基を有する分子骨格が自発配向を強力に誘起できることを明らかにしてきた。本研究ではフッ化アルキル骨格と組み合わせる極性官能基の置換位置異性の影響を検討し、位置異性による双極子モーメントの制御が膜分極の大きさおよび極性の制御に効果的であることを明らかにした。本成果は、有機電子デバイスや環境発電デバイスの高性能化に寄与すると期待できる。

#### 〔研究経過および成果〕

有機半導体分子から成る薄膜の電気・光物性は分子の配向状態に強く依存することが知られている。いくつかの配向モードが報告されているが、極性分子の永久双極子モーメント(PDM)を膜厚方向に平均的に向きをそろえて自発配向する場合、成膜するだけで分極薄膜を形成することができる。例えば、有機 EL 分野で発光分子として知られる Alq<sub>3</sub> 分子の真空蒸着薄膜は、成膜過程で分子の PDM が膜厚方向に自発配向し、膜厚に比例する巨大な表面電位を有する分極薄膜を形成する。巨大表面電位(GSP)の大きさは膜厚 100 nm で約+5 V に到達し、単位膜厚あたりの GSP、すなわち表面電位の成長率(GSP slope)である +50 mV/nm が指標として用いられる(E. Ito et al., *J. Appl. Phys.*, **92**, 7306 (2002))。強分極薄膜は、有機 EL デバイスの駆動電圧低減や静電誘導型振動発電デバイスのエレクトレット材料としての応用も検討されており、高性能化のためには大きな配向分極・表面電位を発生する極性分子の開発が必要である。しかし、

PDM 配向の根本的なメカニズムは未解明の部分が多く、意図的に PDM 配向を誘起する分子設計はほとんど提案されてこなかった。

筆者のグループは、真空蒸着過程の薄膜再表面における分子堆積過程に着目し、分子間の van der Waals 相互作用を弱めるはたらきを有する官能基としてフッ化アルキル基を導入する極性分子の設計指針を新たに提案した(M. Tanaka et al., *Nat. Mater.*, **21**, 819-825 (2022))。この結果、蒸着過程再表面において、薄膜表面に堆積した分子はフッ化アルキル基を下地薄膜側から遠ざけるように真空側へ配向し、平均的に分子の向きが揃った分子配向および双極子配向状態が形成される。上記の配向誘起効果により 100 mV/nm を超える GSP slope を示す極性分子の設計に成功した。しかし、極性分子の配向秩序や GSP 極性の制御の手法に関する報告は未だ限られている。本研究では、フッ化アルキル骨格に組み合わせる極性官能基により、GSP slope の大きさや極性制御の手法を検討した。

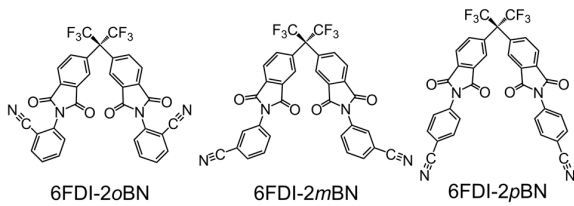


図 1. 開発したフッ化アルキル極性分子

双極子配向を誘起するフッ化アルキル分子骨格として、4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride と各種アミンとの脱水反応により得られるイミド (6FDI) を用いた。また、アミンとして aminobenzonitrile の位置異性体を用い、極性シアノ基の位置異性体が双極子配向に与える影響を検討した。合成した *o* 異性体 6FDI-2*o*BN、*m* 異性体 6FDI-2*m*BN、*p* 異性体 6FDI-2*p*BN (図1) を ITO 基板上に真空蒸着し、ケルビンプローブ法により薄膜上の表面電位を測定した。それぞれの蒸着薄膜は膜厚に比例して表面電位が増大し、PDM が膜厚方向に配向して自発配向分極を形成していることがわかった (図 2)。6FDI-2*o*BN が負の GSP を示したのに対して、6FDI-2*m*BN および 6FDI-2*p*BN は正の GSP を示した。GSP slope はそれぞれ、 $-103 \text{ mV/nm}$ 、 $+87 \text{ mV/nm}$ 、 $+218 \text{ mV/nm}$  であった。

表面電位の極性は薄膜内での PDM の配向方向に依存する。6FDI 骨格では  $\text{CF}_3$  基側が真空側への配向を誘起すると考えられるため、極性官能基の位置異性により分子 PDM の方向が変化していることが示

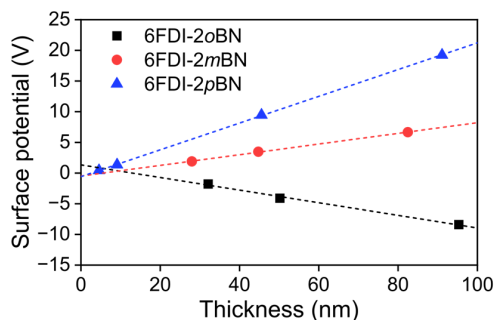


図 2. 蒸着薄膜の膜厚と表面電位の関係

唆される。6FDI 骨格において、フタルイミド部位の配座により分子形状および PDM の向きが異なる配座異性体が複数存在する。配座解析の結果、対称性が高い 6FDI-2*p*BN は PDM が大きく異なる配座異性体は 3 種類であるのに対して、対称性が低い *o* 異性体および *m* 異性体では、それぞれ 36 種類および 27 種類と見積もられた。各配座異性体の存在比率を考慮した平均 PDM は *o* 異性体: 4.61 Debye、*m* 異性体: 5.93 Debye、*p* 異性体: 5.84 Debye であった。PDM の方向は、強力な電子吸引性官能基であるシアノ基が  $\text{CF}_3$  基とは反対の方向に向いている *p* および *m* 異性体では  $\text{CF}_3$  基側が  $\delta^+$  に分極しているのに対して、*o* 異性体では多くの配座異性体が反転した PDM を有し、 $\text{CF}_3$  基側の分極の極性が GSP 極性と対応することがわかった (図 3)。このことから、構成元素・分子量が全く同一である位置異性体の利用により、GSP の極性を簡便に設計できることが明らかになった。また、有機分子は一般的に多くの配座異性体を有しているため、配座構造およびその PDM を考慮した配向性極性分子の設計が必要だと考えられる。

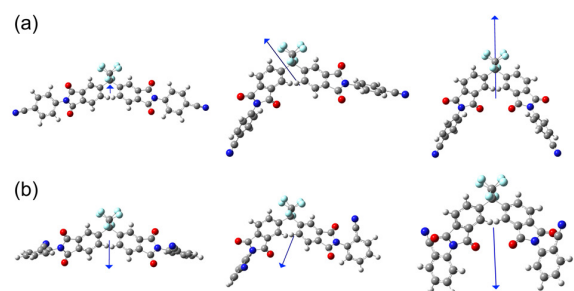


図 3. 極性分子の配座異性体  
(a) 6FDI-2*p*BN、(b) 6FDI-2*o*BN (一部抜粋)

[発表論文]

1. 田中正樹、屈曲型極性分子における自発配向分極の制御、22p-B205-17、第 84 回 応用物理学会秋季学術講演会 (2023)。