

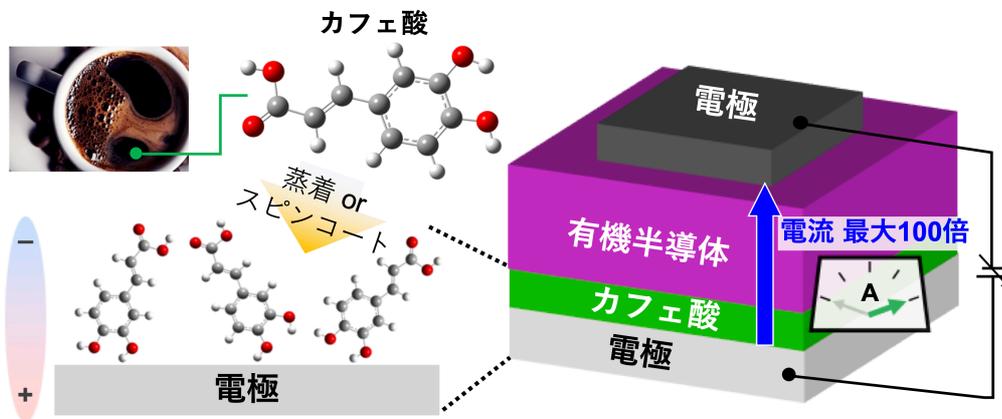
2022年12月2日

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 / 国立大学法人 筑波大学

コーヒーに含まれるカフェ酸が半導体デバイスの性能を向上 電極表面に並ぶことで有機半導体に流す電流を最大で100倍UP

ポイント

- 電極表面にカフェ酸の薄膜層を形成することで、有機半導体に流れる電流が最大100倍に増加
- カフェ酸分子が自発的に向きをそろえて並び、有機半導体への電荷の注入を促進
- バイオマス由来の有機半導体デバイスの実現に向けた一歩



概要

国立研究開発法人 産業技術総合研究所（以下「産総研」という）ナノ材料研究部門 接着界面グループ 赤池 幸紀 主任研究員、物質計測標準研究部門 ナノ材料構造分析研究グループ 細貝 拓也 研究グループ付と、国立大学法人 筑波大学数理物質系 山田 洋一 准教授は、植物が作り出すカフェ酸の薄膜層を有機半導体デバイスの電極表面に形成することで、電極から有機半導体への電荷の注入効率が向上し、デバイスに流れる電流を大きくできることを発見しました。

カフェ酸はコーヒーに含まれる成分で、分子構造の特徴から金属製の電極に吸着し、電極表面の電位を変え、電流を流しやすくする性質があると研究グループは考えました。実際に電極表面にカフェ酸の薄膜層を形成すると、電極表面でカフェ酸分子が自発的に向きをそろえて並び、有機半導体デバイス（単層）に流れる電流が、カフェ酸が無い場合と比べて最大で100倍に増加しました。カフェ酸が特異な配向を示すことで、有機半導体への電荷の注入が促進したと考えられます。植物から得ることのできるカフェ酸が従来材料と同じように電極の性能を向上できるという発見は、バイオマス由来の材料を用いた有機半導体デバイスの構築を実現する一歩となります。

なお、この技術の詳細は、2022年12月2日（ドイツ時間）に「Advanced Materials Interfaces」に掲載されます。

下線部は【用語解説】参照

開発の社会的背景

有機発光ダイオード(OLED)や有機太陽電池(OPV)などの有機半導体デバイスは、柔軟性に優れ、軽量でしかも低コストで生産できることから、フレキシブルなディスプレイや各種センサー、IC タグなどの IoT デバイスに使われ、またそれらのデバイスに内蔵される交換不要な電源への応用が見込まれています。一方、有機半導体デバイスが普及するに伴って、その廃棄量も増えることが予想されます。使用済み有機半導体デバイスの廃棄後の環境負荷を下げることを目指し、最近では温和な条件で分解できる有機半導体の開発や、バイオマス由来の材料を利用したデバイス基板の研究が報告されています。

こうした取り組みと併せて、有機半導体デバイスの性能の向上に重要である異なる材料が接する界面の制御、特に有機半導体と電極の接合界面（以下、有機半導体／電極界面）での電荷の注入（移動）の効率を高める技術の開発が求められています。現在、電荷を流しやすくする電極修飾層として、導電性ポリマーや遷移金属酸化物の薄膜層が知られています。しかし、これらの材料は有機半導体デバイスを埋め立てなどで廃棄した際に、水生生物へ悪影響を及ぼす可能性があります。また、埋蔵量に限りがある金属元素を含んでいることから、使用が懸念されています（図 1）。そこで、有機半導体／電極界面の電荷の出入りを効率化し、電極修飾層に応用可能かつ環境負荷の低い材料の探索が望まれます。

研究の経緯

産総研では、有機半導体デバイスの持続可能性を高めることを目指して、使用済み有機半導体デバイスの廃棄後の環境負荷を減らし、循環型社会に適合する技術の開発を進めています。今回、金属に吸着する性質を示すカテコール基を有したフェニルプロパノイド群の分子を使った電極修飾技術を開発しました。

なお、本研究開発は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託事業 2022 年度「エネルギー・環境新技術先導研究プログラム」による支援を受けています。

研究の内容

多くの有機半導体デバイスは、電極基板の上に有機分子の層や電極を積層して作られます（図 1）。デバイスに流れる電流を大きくするには、電極から有機半導体への電荷の注入を効率化することが重要です。電荷の注入に関する効率化の指標が仕事関数です。大きな永久双極子モーメントを持った分子で電極表面を修飾すると（電極修飾層）、電極表面の電位が変わり、仕事関数が変化します。電極の仕事関数を大きくすることで、電極のフェルミ準位（電荷を送り出すエネルギーレベル）が有機半導体の HOMO（電荷を受け取るエネルギーレベル）に近づき、電極から有機半導体への電荷の注入が促進されます（図 2）。その結果、有機半導体／電極界面において電流が流れやすくなります。そこで私たちは、電荷の注入の効率化のため、大きな永久双極子モーメントを持った分子として、植物が作り出すフェニルプロパノイドと呼ばれる物質群に着目しました。

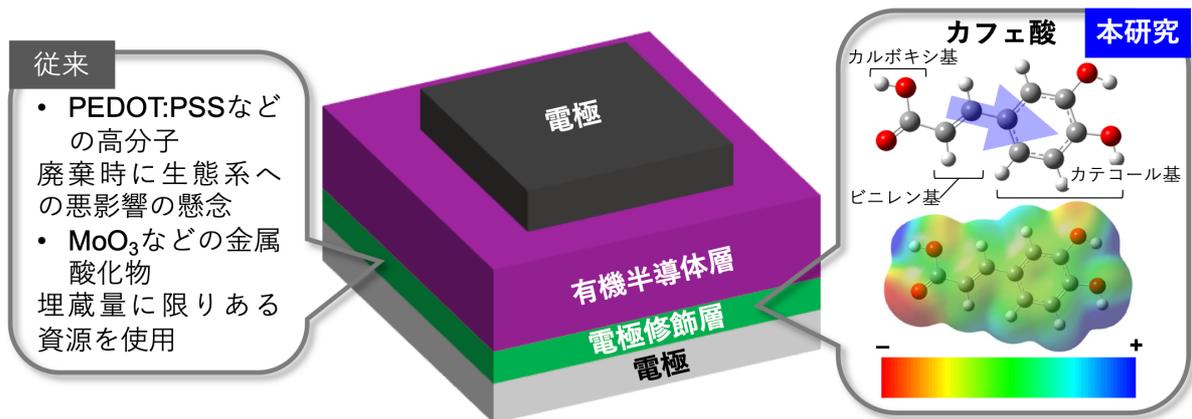


図1 有機半導体デバイスの電極修飾層に用いられる従来の材料の課題と本研究で着目したカフェ酸。カフェ酸の分子構造と電荷密度分布も示した。矢印の方向に永久双極子モーメントを持つ。電荷密度分布は、分子上の電荷の偏りを表しており、マイナスに大きければ赤、プラスに大きければ青で示している。

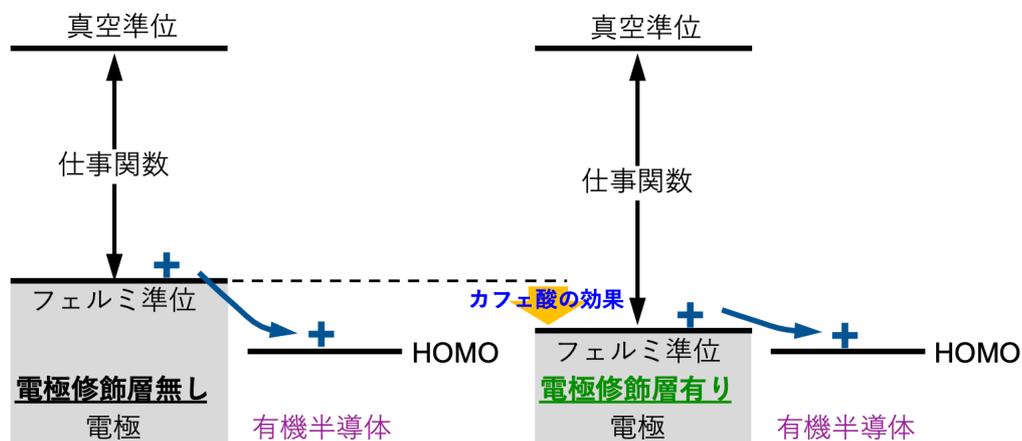


図2 電極修飾層の挿入による有機半導体／電極界面におけるエネルギーダイアグラムの変化（左：電極修飾層なし、右：電極修飾層あり）。HOMOは、正電荷を受け取る有機半導体のエネルギーレベルのこと。

フェニルプロパノイドは、活性酸素を除去する機能（抗酸化作用）を持ち、植物に普遍的に存在する物質です。フェニルプロパノイドの中には4 Debye を超える大きな永久双極子モーメントを持つ分子があります。図1にその一例であるカフェ酸の分子構造と電荷密度分布を示します。カフェ酸はビニレン基（ $-\text{CH}=\text{CH}-$ ）にカルボキシ基（ $-\text{COOH}$ ）とカテコール基が結合した構造を持ち、図1中の青の矢印の方向に沿った永久双極子モーメントを持っています。

このカフェ酸に着目し、真空蒸着法で金の電極にカフェ酸の薄膜層を形成しました。ケルビンプローブ法で仕事関数を測定した結果、カフェ酸を被覆する前に比べて電極の仕事関数が 0.5 eV 程度増加することを発見しました（図3(a)）。電極の種類が銀、銅、鉄、インジウムスズ酸化物 (ITO)、自然酸化膜付きのシリコン(SiO_x)であっても、カフェ酸の効果により仕事関数は増加しました。また、スピコートで薄膜層を形成しても同様の効果を確認しました。すなわち、カフェ酸の薄膜層が汎用性のある電極修飾層として機能することが分かりました。赤外反射吸収分光を用いて分子の配向を調べると、カフェ酸分子が図3(b)のように長軸を傾けて配向していました。傾いた分子が永久双極子モーメントをそろえて薄膜を形成した結果、電極表面の電位が変化し、仕事関数が大きくなったと考

えられます。これは固体表面と結合しやすいカテコール基が、電極表面に優先的に吸着するためだということも分かってきました。

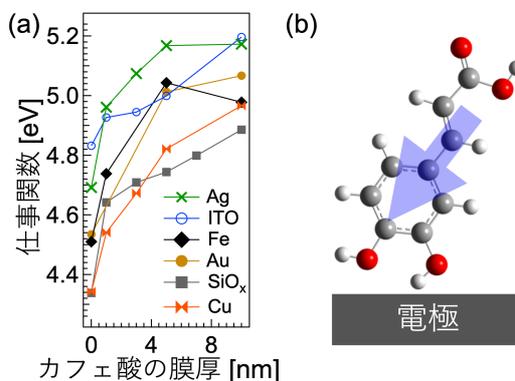


図3 (a)カフェ酸を様々な電極に真空蒸着した際の膜厚に対する仕事関数変化。(b) 赤外反射吸収分光から予測される分子の配向状況。図中青矢印は、永久双極子モーメントの向き。

さらに、カフェ酸の薄膜層は、塗布型の有機半導体の薄膜を作製する際に用いられるクロロホルムやクロロベンゼンといった有機溶媒には溶けないことも分かりました。以上の結果を踏まえ、クロロベンゼンに溶かしたポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) という有機半導体をカフェ酸で被覆された ITO 基板にスピコートし、上部電極にアルミニウムを用いた有機半導体デバイスを作製しました (図 4(a))。その結果、カフェ酸層を挿入することで、有機半導体デバイスに流れる電流は、カフェ酸を挟んでいない場合に比べて最大 100 倍に増加し、有機半導体デバイスの性能が大きく向上することが分かりました (図 4(b))。

開発した電極修飾技術は基板の種類に依存せず使えるため、有機半導体デバイス全般の電極に応用可能です。植物に普遍的に存在する分子を用いても、従来材料と同じように有機半導体の性能を向上させる界面制御が可能になります。

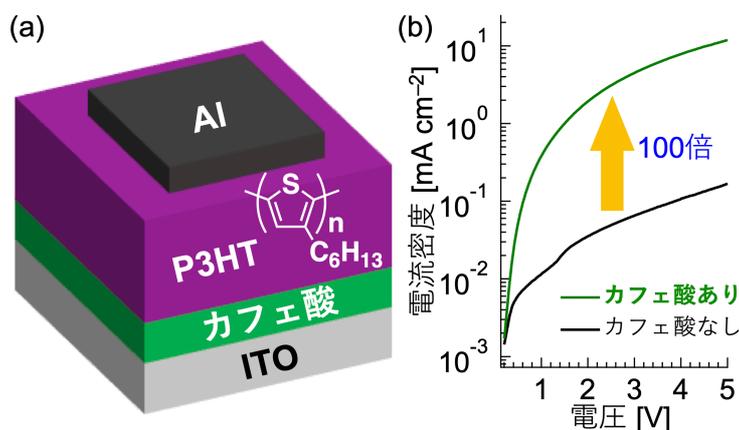


図4 (a)本研究で作製した P3HT デバイスの構造。(b)カフェ酸層の挿入による電流密度—電圧特性の変化。

今後の予定

仕事関数を制御するための材料探索やプロセス開発を実施し、IoT 社会を支える有機半導体デバイスに本研究で提案した電極修飾技術を応用することを目指します。使用済みデバイスの廃棄後の環境負荷を極限まで下げること为目标とし、循環型社会に適合したオールバイオマス由来のデバイス作りに取り組んでいきます。

論文情報

掲載誌：Advanced Materials Interfaces

論文タイトル：Increasing Electrode Work Function Using a Natural Molecule

著者：Kouki Akaike, Takuya Hosokai, Yutaro Ono, Ryohei Tsuruta, and Yoichi Yamada

用語解説

有機半導体デバイス

半導体特性を持つ有機分子が機能するデバイス。

カテコール基

水酸基(-OH)が2つ隣り合って置換されたベンゼン環。

永久双極子

分子の中の電荷密度が偏っているために、電界をかけない状態でプラスとマイナスの極を持ったもの。

双極子モーメント

一対のプラスとマイナスに帯びた電荷 q が距離 r だけ離れたときに、 q と r の積で定義されるベクトル量。

真空蒸着

ポンプで真空にした容器の中に材料を入れたるつぼなどを設置し、ヒーターで加熱することで材料を昇華させて成膜する方法。

スピコート

土台に固定した基板の上に材料の溶液を滴下し、基板を高速で回転させて成膜する方法。

循環型社会

資源を無駄なく使用し、使用後もリサイクルをして持続して使い続ける社会。

フェニルプロパノイド

ベンゼン環に炭素数3の側鎖が結合した構造を基本骨格とする、自然界に存在する化合物。

仕事関数

固体表面からひとつの電子を取り出すのに必要な最小エネルギー。有機半導体と電極の界面で電荷が出入りする際のエネルギー的な障壁を決める重要なパラメーター。

デバイ

分子が持つ双極子モーメントの単位。1 デバイ = 3.33564×10^{-30} C m。

ケルビンプローブ法

測定プローブを振動させながら試料表面に近づけ、試料とプローブの間に流れる交流電流をゼロにする電圧（接触電位差）を求める手法。測定プローブの仕事関数に接触電位差を足して試料表面の仕事関数を求められる。

インジウムスズ酸化物（ITO）

酸化インジウムに微量のスズを添加した材料。ガラスなどの基板にITOの膜を形成すると、高い電気伝導度と良好な可視光の透過性を持った透明電極基板として使用できる。

赤外反射吸収分光

赤外光を試料表面すれすれに照射し、赤外光の吸収の程度から表面近傍における分子の配向などを測定する手法。

機関情報

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

<https://www.aist.go.jp/>

広報部 報道室 hodo-ml@aist.go.jp

国立大学法人 筑波大学

<https://www.tsukuba.ac.jp/>

広報局 kohositu@un.tsukuba.ac.jp