公益財団法人　川西記念新明和教育財団 2021 年度　研究助成

研究成果報告書

熱電変換効率向上に向けた有機半導体一軸配向ナノロッド薄膜の創製

神戸大学大学院工学研究科
応用化学専攻　小柴康子

1. 緒言

熱電変換は温度勾配を有する材料の両端に起電力が生じるゼーベック効果を用い、熱エネルギーを電気エネルギーに変換する技術である。熱電変換技術は、廃熱を有効利用できる技術として注目を集め、工場、自動車等の廃熱の利用を視野に主に無機系の熱電材料の研究が行われてきた。一方、IoT の発展にともない環境中に配置されるセンサ用のエナジーハーベスターとしての発展も期待されている。このような背景のもと、近年、軽量、フレキシブルといった特徴をもつしなやかな有機熱電材料が注目を集めている。有機熱電材料に関しては、導電性高分子[1-3]やカーボンナノチューブ(CNT)系材料[4-6]が高い熱電性能を持つことが示されてきているが、低分子系有機半導体薄膜において従来よく知られている理論では説明できない巨大ゼーベック効果[7]を示す材料があることが報告されている。低分子系有機半導体の巨大なゼーベック係数を活かすことができれば有力な有機熱電材料候補となると考えられるが、低分子有機半導体の導電率は CNT 等に比べて低いことが問題である。熱電変換材料の熱電性能は材料の導電率 σ、ゼーベック係数 S、熱伝導率 κ、を用いて温度差 1 K あたりの発電量に相当するパワーファクターP ($P = S^2\sigma$)と、無次元性能指数 ZT ($ZT = S^2\sigma T/\kappa$)により表される。ゼーベック係数、導電率はどちらもキャリア濃度の関数であり独立で制御することは難しく、導電率 が大きくなるとゼーベック係数は小さくなる。有機半導体にドープをすることで導電率を向上させることができるが、ドープによる導電率の向上ではキャリア濃度が変化して巨大ゼーベック係数は減少すると考えられる。

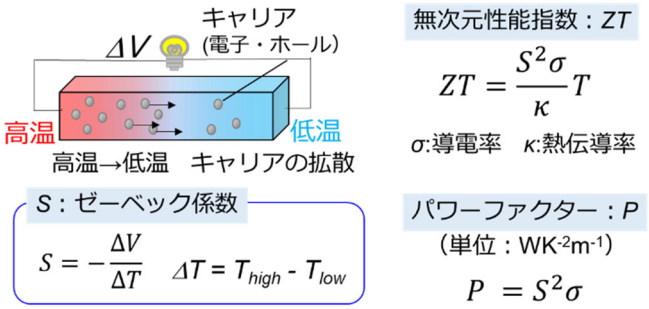

図 1.　ゼーベック効果の概念図と熱電性能指数.

本研究では、ドープ以外の手法での有機半導体の導電性向上に向けて、有機半導体のナノ構造体に注目し、一次元的な構造異方性をもち一軸方向への電荷輸送が有利であると考えられる[8] 有機半導体ナノロッド構造薄膜の作製を目指した。代表的な有機半導体でフタロシアニン(Pc)化合物を用いて、真空蒸着中の蒸着基板

の温度と表面エネルギーを制御しナノロッド薄膜を作製し電気特性の評価を行った。

2. 実験方法

試料である亜鉛フタロシアニン(ZnPc)は東京化成工業(株)製(昇華精製品)を用いた。化学構造式を図２に示す。洗浄したシリコン(Si)基板上に金(Au)を 30 nm 真空蒸着で成膜した。作製した Si/Au 基板上に ZnPc を真空度:5.0×10^{-4} Pa、蒸着時の基板温度(T_s):室温(RT) から 200℃、水晶振動子膜厚:50 nm の条件で成膜した。

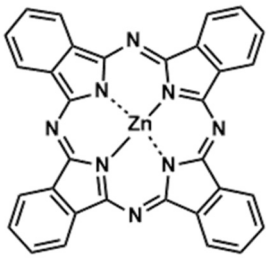

図 2. ZnPc の化学構造式.

作製した薄膜の形態観察は走査型電子顕微鏡(FE-SEM)で測定を行った。薄膜中の分子配向をフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)の高感度反射法(RAS 法)で評価した。薄膜の表面観察と電気特性評価は、原子間力顕微鏡(AFM)を用いた Conductive AFM 法で行った。

3. 結果と考察

Au 薄膜上に作製した ZnPc 薄膜の SEM 像(基板温度：室温(RT)、110℃、200℃)を図３に示す。$T_s = R$T にで作製した薄膜の表面像では直径約 40m の粒状の形態が観察され、断面 SEM 像からロッド状の形状は観察されず、粒状の微結晶から形成されていると考えられた。一方、基板温度 110℃以上では、基板面に対してやや傾いて垂直方向に配向し成長するロッド状の形状が観察され、ZnPc ナノロッドが形成できたと考えられた。

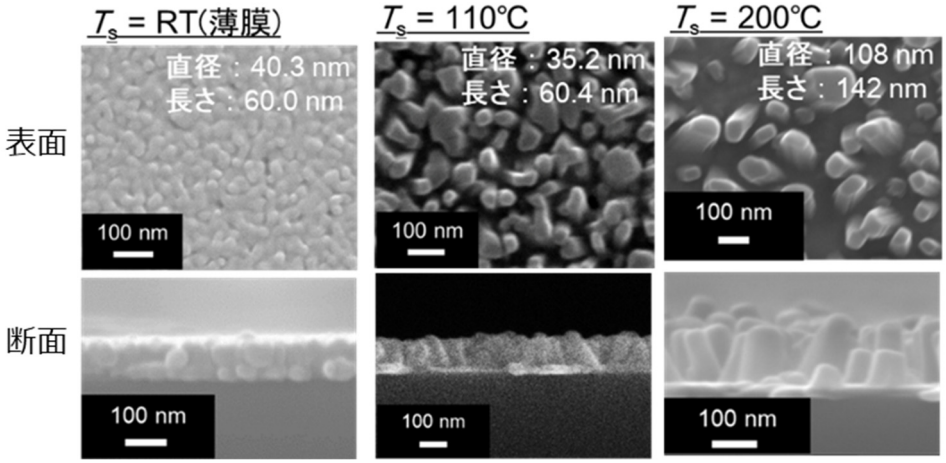

図 3. 各基板温度で成膜した ZnPc 薄膜の表面、および断面 SEM 像.

基板温度の上昇によりナノロッドの平均直径と長さが増加する傾向が見られ、T_s = 110℃では平均直径 35.2 nm、長さ 60.4 nm であったが、T_s = 200℃にでは平均直径 108 nm、長さ 142 nm となり、直径、長さ共に 100 nm を超えた。基板温度の上昇によって基板表面における分子拡散が促進され、結晶成長が促進されたと考えられる。

薄膜、ナノロッド中の分子配向の評価をFT-IR の RAS 測定により行った。基板温度室温から 230℃で成膜した ZnPc 薄膜の RAS スペクトルを図 4 に示す。RAS 法では、基板表面に垂直な法線方向の強い電場が形成されるため、この方向に遷移モーメントをもつ振動は検出できるが、基板面に平行方向に遷移モーメントを持つ振動は検出できない。ZnPc 粉末を KBr 錠剤法で測定したスペクトル(図 4 中黒線のスペクトル)では ZnPc 分子の構造に由来する複数の吸収ピークが観測され、720 cm^{-1} 付近のベンゼン環面外 C-H 変角振動の吸収ピーク、および 1120 cm^{-1} 付近のベンゼン環面内 C-H 変角振動の吸収ピークはどちらも同程度の強度で観測されている。一方、Si/Au 基板上に蒸着した T_s = 110℃以上でのナノロッド薄膜では 720 cm^{-1} の吸収ピークは強く観測されているが、1120 cm^{-1} 付近に吸収ピークは見られなかった。RAS 測定では Pc 分子が基板面に対して分子面を平行に配向している場合はベンゼン環面外 C-H 変角振動の吸収ピークが、垂直に配向している場合はベンゼン環面内 C-H 変角振動の吸収ピークが観測される[9]。RAS スペクトルより、ZnPc 分子は基板面に平行配向していることが明らかになり、ナノロッド中で ZnPc 分子はロッドの長軸方向に対して垂直に分子面を配向していると考えられた。

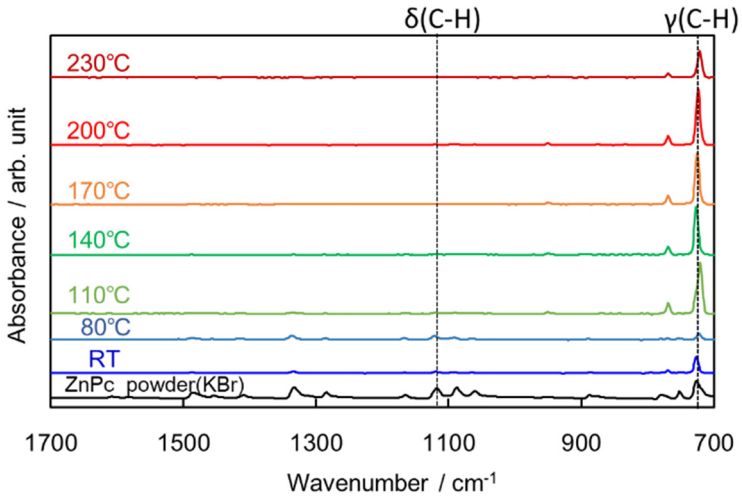

図 4. 各基板温度で成膜した ZnPc 薄膜の RAS スペクトル.

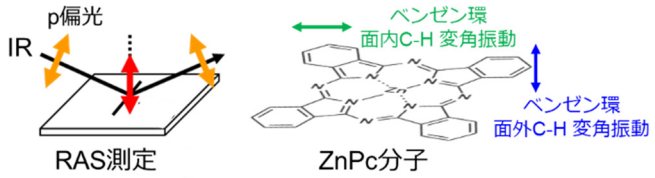

図 5. RAS 測定の模式図と ZnPc 分子の振動モード.

ナノロッドを形成した薄膜の局所的な電気特性評価を目指して、導電性カンチレバーを用いた Conductive AFM 法で表面像と電流像を観測し、薄膜上の任意の場所での電流－電圧(*I-V*)測定を行った。測定系の模式図を図 6

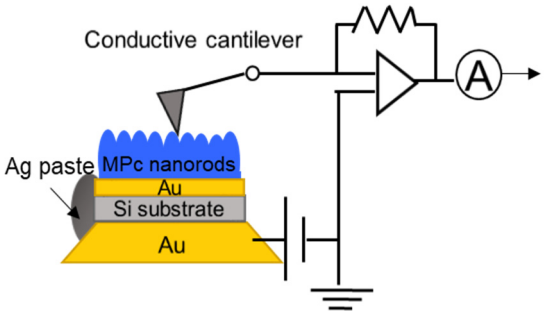

図 6. Conductive AFM 法による電流測定の模式図.

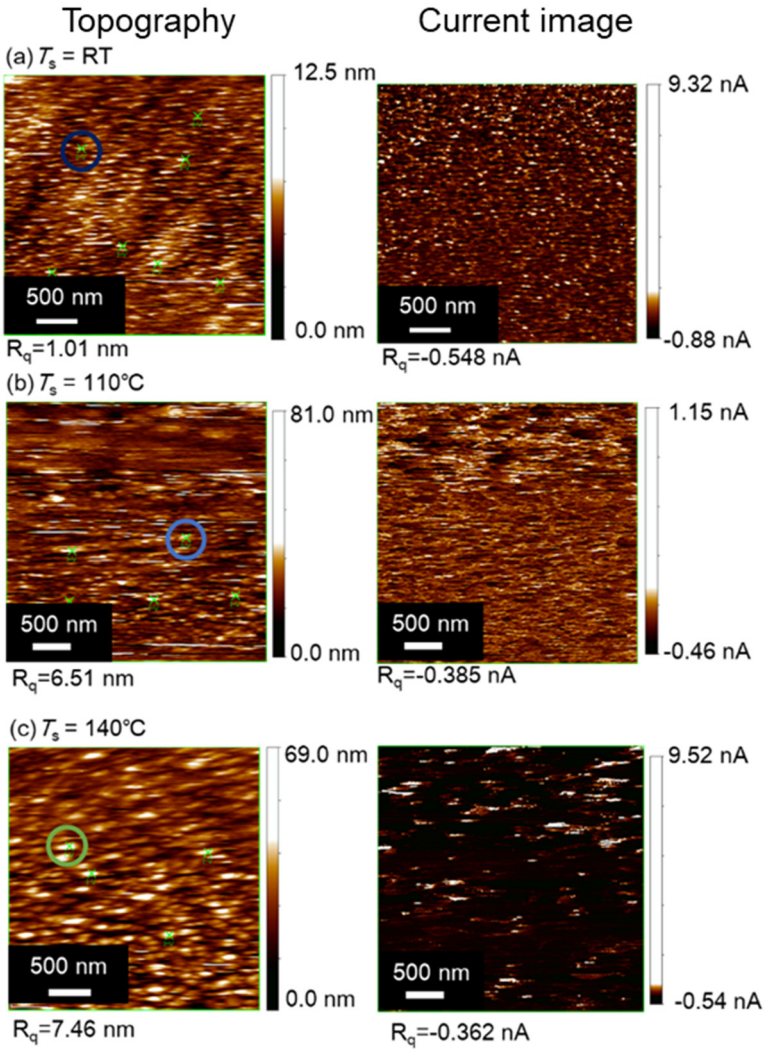

図 7. 各基板温度で作製した ZnPc 薄膜の表面像と電流像(Conductive AFM).

に示す。3.5 μm×3.5 μm の範囲で測定した T_s = RT、110℃、140℃の ZnPc 蒸着膜の表面像と電流像を図 7 に示す。電流像は表面観察と同時に 5 V の電圧を印加しながら測定した。T_s = RT の薄膜の表面像からはグレインが観察され、電流像では膜厚の大きい部分では電流値が小さく、膜厚が小さい部分で電流値が大きい傾向が観察された。T_s = 110℃以上で成膜した ZnPc 蒸着膜では表面像に円形の断面形状が確認でき、ナノロッド構造の形成が示唆された。T_s = 140℃では T_s = 110℃の ZnPc 膜に比べ断面形状の直径が増加し、SEM 観察結果とも一致した観察結果が得られ、電流像もロッド形状を反映していた。ナノロッド部分の局所電気特性評価として表面像中の円で示す部分で *I-V* 測定を行った。観測された *I-V* カーブでは、電流値が電圧に対して直線的に増加する Ohmic 領域と、電流が 2 次関数的に増加する SCLC 領域が観測でき、SCLC 法によりキャリア移動度(μ)を算出した。T_s = RT の薄膜では、μ = 約 1.0×10^{-4} cm^2/Vs と算出された。一方、T_s =110℃のナノロッド薄膜では、μ = 約 4.0×10^{-4} cm^2/Vs と薄膜よりキャリア移動度は高

くなり、Ts = 200℃では μ = 約 2.0×10^{-3} cm^2/Vs と薄膜よりキャリア移動度が 1 桁向上した。ZnPc ナノロッドは ZnPc 分子が π−π スタッキング方向に配向して成長しナノロッドの長軸方向が電荷輸送に有利な方向であること、また基板温度の上昇とともにナノロッドの結晶性が高くなっていることでキャリア移動度が向上したと考えられた。

4. まとめ

有機半導体 ZnPc のナノロッド薄膜を基板の表面エネルギーと基板温度を制御し真空蒸着法で作製した。Au 基板上、基板温度 110℃以上で基板に垂直方向に配向した ZnPc ナノロッド薄膜が形成された。ZnPc 分子はナノロッド中で π−π スタッキングによりロッドの長軸方向に分子面を垂直に配向し結晶成長することが示唆された。ナノロッドの長軸方向のキャリア移動度を Conductive AFM による局所 *I-V* 測定により算出したところ、ZnPc 薄膜と比較して ZnPc ナノロッドではキャリア移動度が 1 桁向上した。半導体の導電率はキャリア濃度とキャリア密度の積で表されるので、ナノロッド薄膜では導電率が向上すると考えられる。以上より、本研究では有機半導体ナノロッド薄膜に関する基礎的な知見を得ることができ、低分子有機半導体の熱電変換特性向上の可能性を示すことができた。

謝辞

本研究を行うにあたりご支援をいただきました、公益財団法人　川西記念新明和教育財団に深く感謝申し上げます。

参考文献

[1] Bubnova et al., Nat. Mater. 10, 429 (2011).
[2] Wang et al., Org. Electron. 17, 151 (2015).
[3] Jia et al., Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 55, 23,1738 (2017).
[4] Horike et al., Mol. Syst. Des. Eng., 2, 616 (2017).
[5] Nonoguchi et al., Sci. Rep. 3, 3344 (2013).
[6] Yao et al., ACS Nano 4, 2445–2451 (2010).
[7] Kojima et al., Mater. Chem. Front., 2, 1276 (2018).
[8] Kato, et al., J. Chem. Phys., 153, 144704 (2020).
[9] Ikame, et al., Chem. Phys. Lett., 413, 26 (2005)