

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14105

研究課題名(和文) 導電性高分子PEDOT/電極間接触抵抗の大幅な低減による有機ペルチェ冷却素子開発

研究課題名(英文) Reduction of contact resistance between conducting polymer PEDOT and metal-electrode toward the development of organic Peltier device

研究代表者

桐原 和太(Kirihara, Kazuhiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：70392610

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：有機熱電変換材料の候補である導電性高分子PEDOT:PSSについて、その高出力化を阻む金属電極界面での高い固有接触抵抗(r_c)を大幅な削減を目指し、電極界面の評価技術確立、構造設計・接合技術改良に取り組んだ。PEDOT:PSSでは世界で初めて、 r_c を定量的に測定した。金属電極として銀ペーストを塗布したPEDOT:PSS膜において、PEDOT:PSS表面を適切に洗浄処理することで、 r_c を従来値の1/1000以下に削減することに成功した。この他に、単分子層の成膜によるPEDOTの仕事関数制御や、金単結晶電極及びレーザー照射した金薄膜電極等の平坦電極構造が r_c に与える影響についても調べた。

研究成果の概要(英文)：Power output of an organic thermoelectric module using conducting polymer PEDOT:PSS is significantly reduced by a high contact resistance between the PEDOT:PSS and metal electrode. By chemical treatment of a surface of the PEDOT:PSS film, we successfully decreased the specific contact resistance (r_c) between PEDOT:PSS and Ag paste to 1/1000 of typical value of r_c before this project. In addition, we tried to control the work function of PEDOT by using a self-assembled monolayer on the metal-electrode surface. The r_c between PEDOT:PSS and atomically flat surfaces of Au metal such as a single-crystal or laser-assisted fabrication of deposited film were also measured.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：導電性高分子 接触抵抗 熱電変換

1. 研究開始当初の背景

化学的に安定で高い導電率を示す導電性高分子としてポリスチレンスルホン酸をドーパントとしたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT:PSS) が開発され、透明導電膜、太陽電池用電極、キャパシタ等への応用研究が進んでいる。加えて近年は、身近な低温排熱から電源を得るエネルギーハーベスティングデバイスとして、有機熱電変換材料への応用にも注目が集まっている。我々は本研究開始以前より、PEDOT:PSS を用いた熱電変換素子の開発に取り組んでいるが、熱電変換の高出力化を阻む大きな課題が、PEDOT と金属電極との間の高い接触抵抗であることにいち早く着目した。

PEDOT:PSS と金属電極の間の接触抵抗は、界面に固有の接触抵抗 r_c に電極面積を乗じて算出される。PEDOT:PSS では、 r_c が熱電素子自体の内部抵抗に対して無視できないほど大きいと、深刻な出力低下を招く。図1は、PEDOT:PSS の Seebeck 係数及び導電率 (我々の測定値) を基に、 r_c が熱電発電の出力密度に及ぼす影響を試算した結果である。素子に付加した温度差に関わらず、 r_c が増加すると出力密度は桁違いに低下することが見て取れる。この関係から、本研究開始当初での PEDOT:PSS と金属電極 (例として Ag ペースト) の間の r_c は $10^5 \sim 10^6 \mu\Omega\text{cm}^2$ 程度と見積もられた。これは、期待できる発電出力の大部分を界面で失っていること、或いはペルチェ冷却効果が界面で生じるジュール発熱に埋もれていることを示唆する。ペルチェ冷却・熱電発電いずれも本格的な有機熱電材料の実用化のためには、 r_c を市販の Bi-Te 半導体並みの $10^1 \sim 10^2 \mu\Omega\text{cm}^2$ 、つまり従来の 1/10000 以下にすることが必要である。しかしながら、PEDOT 系で本格的な接触抵抗低減の取組み

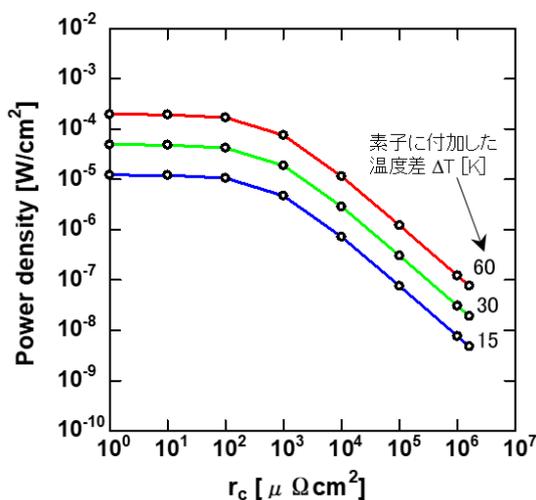


図1 熱電変換モジュールの出力電力密度に及ぼす電極界面抵抗 r_c の影響。PEDOT:PSS 素子の物性値を用いた試算結果。

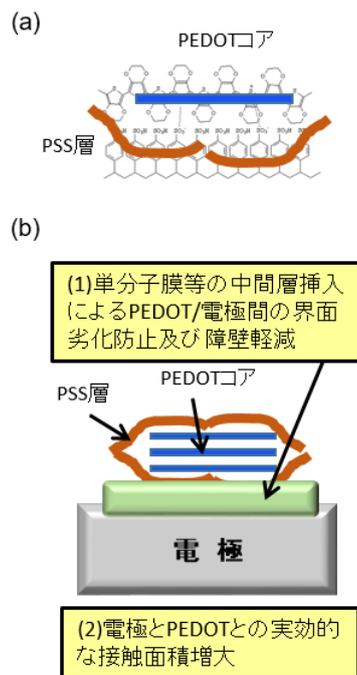


図2 (a)PEDOT:PSS 素子の構造模式図、(b)PEDOT/電極間の接触抵抗低減の戦略。

は世界的にも無いうえに、 r_c を定量的に測定し報告した先行研究例も無い。

無機系材料と電極の間で低い r_c が得られるのは、接触させた2つの材料の構成元素が、はんだ処理や熱処理により、界面付近で互いに拡散し合金化する拡散接合技術があるためである。これに対し、有機系材料は無機と比べて耐熱性に乏しい上、電極金属との間で融点が大幅に異なるため拡散接合技術は使えない。従って、無機系並みの r_c を PEDOT:PSS で得るには、革新的な界面制御技術が必要であり、挑戦的萌芽研究で取り組むべき高いチャレンジ性を有する研究開発である。

2. 研究の目的

まず始めに、PEDOT:PSS と金属電極界面の固有接触抵抗 r_c を定量的に測定する技術を確認する。続いて、界面の劣化を防止するための中間層等の新規界面形成や金属電極の構造が r_c に及ぼす影響を調べる。これらの取り組みによって、 r_c を無機系熱電素子並みの $10^2 \mu\Omega\text{cm}^2$ 以下 (本研究開始当初の 1/10000 以下) にすること、またはその目処をつけられる設計指針を見出す。目標値以下に r_c を低減できた場合に、有機材料によるペルチェ冷却の実証を行う。

3. 研究の方法

本研究を開始するにあたり、接触抵抗を削減する方法を大きく2つに分けた。それらは図2に示すように、(1)単分子膜等の中間層挿

入による PEDOT/電極間の界面劣化防止及び障壁軽減、及び(2)PEDOT/電極間との実効的な接触面積増大である。さらに、(3)これら2つの方法で得られた界面の評価 (r_c の測定や構造観察・化学分析) と考察を行うことにより、(1)(2)の改良にフィードバックすることを計画した。以下これら3つの項目について説明する。

(1) 単分子膜等の中間層挿入による PEDOT/電極間の界面劣化防止及び障壁軽減

以前の予備実験を通して、PEDOT:PSS と金属電極の接触抵抗増加の一因は、PEDOT 分子を取囲む酸化性の強い絶縁層である PSS 層 (図 2 (a)) が経時変化で電極界面近傍に析出することや、電極表面酸化層の形成であると考えた。これを防止するため、電極表面に化学吸着するチオール基を持つ単分子膜を PEDOT:PSS と金属電極の間の中間層に挿入することを検討した。さらに無機材料と同等の r_c を得るには、PEDOT 分子と金属との間で (又は中間層を介しつつ) 強固な化学結合形成した上で、PEDOT 分子上と金属同士の Fermi レベル近傍の電子状態をつなげる必要がある。これを実現する中間層として、上述の単分子膜や、ナノカーボン材料等の検討を行った。

(2) PEDOT/電極間の実効的な接触面積増大

PSS 層で包囲された PEDOT 分子は、エチレングリコール (EG) 等の高沸点溶媒の蒸発時にナノサイズのドメインを形成し、これらが配向して高い導電性を与える。この PEDOT 分子のナノドメインに対して実効的な接触面積を稼ぎ、 r_c 低減に効果的となる電極構造については、検討が不十分である。そこで、原子レベルで平坦な単結晶 Au や、予め絶縁体基板上に製膜した Au や Ag の薄膜電極上に PEDOT:PSS を塗布する方法、及び PEDOT:PSS 厚膜上に Ag ペーストを塗布する

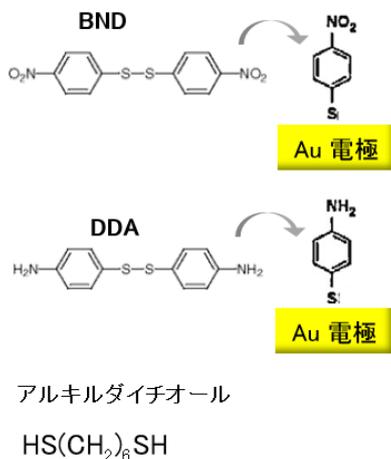


図 3 PEDOT/電極間に挿入した3種類の単分子膜。

方法等の複数の方法で、塗布条件・成膜加工条件を変えながら、 r_c に及ぼす効果を調べた。

(3) 形成した界面の評価

PEDOT:PSS と金属電極の界面の r_c の定量測定を行なう装置を製作した。PEDOT:PSS 膜上に規定の電極サイズ及び段階的に電極間距離を変えて複数の電極を形成し、直流電流を印加して各点の電圧を計測し、伝送線路モデルで解析して r_c を求めた (伝送線路法)。電極の表面及び界面の構造をそれぞれ、AFM 及び SEM で観察した。必要に応じて、PEDOT:PSS 表面の XPS 分析による界面劣化 (経時変化による PSS 層の変化や酸化被膜形成)、ラマン分光による PEDOT 分子の構造変化の有無を調べた。

4. 研究成果

(1) 単分子膜等の中間層挿入による PEDOT/電極間の界面劣化防止及び障壁軽減

PEDOT 分子を包囲する PSS 層の電極界面への析出抑制や、PEDOT の仕事関数制御による電極からの電流注入効率を狙って、Au 電極表面を単分子膜で被覆することを検討した。適切な単分子膜の候補として、図 3 に示すようなビス(4-ニトロフェニル)ジスルフィド (BND)、ジ(4-アミノフェニル)ジスルフィド (DAD)、及びアルキルダイチオール (アルキル直鎖の炭素原子数が6のもの、C6) の3種類を選んだ。BND 及び DAD は、S どちらの結合が外れて2つに分かれ、S を介して Au 電極に結合する。これらの単分子膜で被

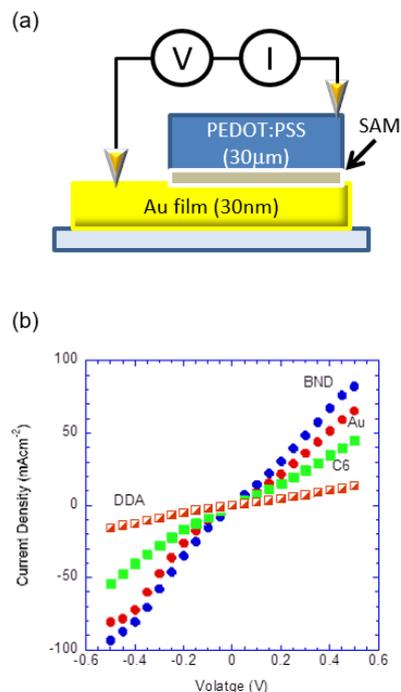


図 4 PEDOT/電極間に単分子膜を挿入した場合の(a)I-V 特性の計測方法、及び(b)計測結果。

覆したのち、PEDOT:PSS (Clevious PH1000) を塗布・乾燥して、電流電圧特性を測定し(図4(a))、単分子膜が無い場合と比較した。製膜直後に計測した結果、図4(b)に示すように、単分子膜 DAD 及び C6 では、単分子膜の無い PEDOT:PSS/Au 電極間よりもコンダクタンスが低い一方、単分子膜 BND の場合は単分子膜が無い場合に比べて高いコンダクタンスが得られた。しかしながら、BND の示すコンダクタンスは安定性が不十分であり、 r_c 低減の検証に移ることが困難であった。

(2) PEDOT:PSS に対する r_c 測定技術の確立

無機系導電材料と金属電極間の r_c 測定方法として既に確立している伝送線路法を PEDOT:PSS に適用するために、規定の電極サイズ及び電極間距離で正確に電極を PEDOT:PSS 上に加工する必要がある。Ag ペースト電極を用いる場合の精密な電極加工方法として、図5(a)に示すように、抜型で精密に電極マスク穴をあけたカプトンテープを短冊状の PEDOT:PSS 膜の上に貼り付ける

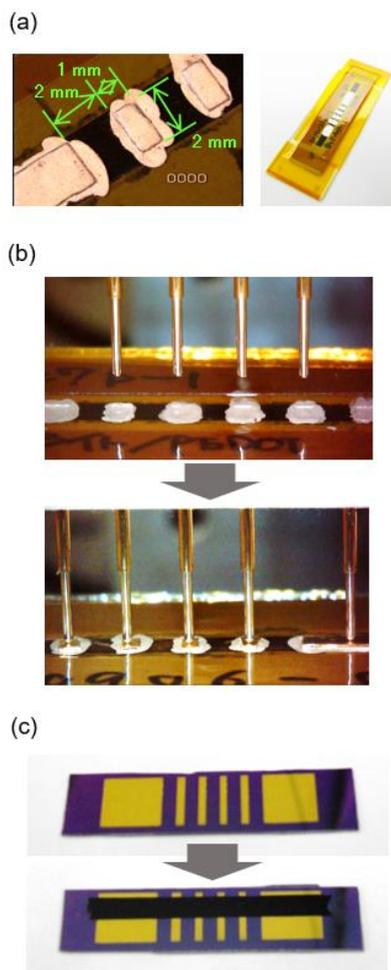


図5 (a) PEDOT:PSS 膜上への既定の面積の Ag ペースト電極形成の様子と、(b) r_c の計測プローブコンタクトの様子。熱酸化 Si 基板上に形成した Au 蒸着膜電極上に PEDOT:PSS 膜を形成する様子。

方法を採用した。マスク穴で露出した PEDOT:PSS 膜上に Ag ペーストを塗布した。実際、ディスペンサー等で Ag ペーストを塗布するよりも精度良く電極を形成することが出来た。Ag ペースト電極自体のシート抵抗は r_c 測定に際して十分に小さくないため、マスク穴と同じサイズの Au 板を Ag ペーストの上に置き(図5(b))、その上から計測プローブをコンタクトし、伝送線路法として正確な測定ができるように工夫した。この他、絶縁体基板上に規定のサイズで製膜した Au や Ag の薄膜電極の上に PEDOT:PSS を塗布した場合(図5(c))の r_c も測定した。

伝送線路法による計測では、図6(a)の様に6つの電極のうち両端の電極間に一定の電流を印加しながら、これらの間の4つの電極で電位を計測し、電極間距離との関係から r_c を求めた。導電率 350 S/cm の PEDOT:PSS 膜上の Ag ペースト電極(藤倉化成、ドータイト D550)の場合の計測結果の1例を図6(b)に示す。各電極電位と電極間距離の関係は、印加電流値が変わっても同じ点 L_T で交差し、これより r_c が $(2.5 \pm 0.3) \times 10^4 \mu\Omega\text{cm}^2$ と求めた。これに対し、Ag を真空蒸着で製膜した電極上に PEDOT:PSS を塗布して計測した結果、 r_c は $(1.3 \pm 0.3) \times 10^4 \mu\Omega\text{cm}^2$ となり、Ag ペースト D550 の場合より低い値が得られた。図7に、Ag ペースト電極で計測した PEDOT:PSS 膜の r_c の経時変化を示した。Ag ペースト D550 を用いた場合、 r_c は図の青線のように4週間で殆ど変化しなかったが、乾燥条件が不十分でバ

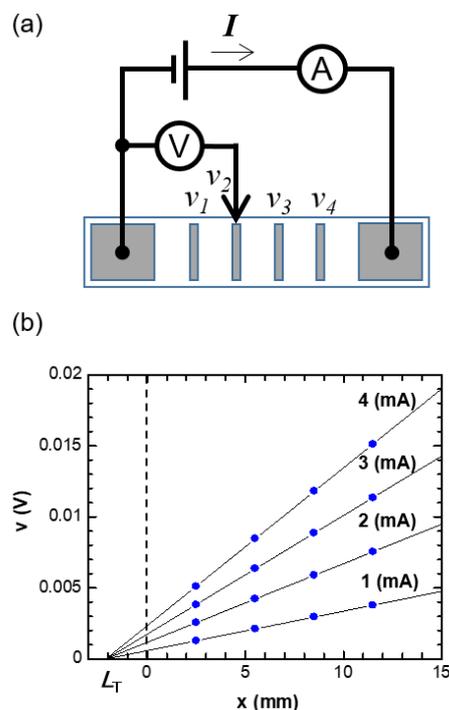


図6 (a)伝送線路法による r_c の計測方法と、(b) PEDOT:PSS/Ag ペースト電極間の計測結果の一例。図中の数値は印加電流値。

インダー成分が残留していると思われる Ag ペーストの場合、2 週間程度で r_c は $10^7 \mu\Omega\text{cm}^2$ 以上の非常に高い値となった (図 7 の赤線)。PEDOT:PSS 膜では、表面に余分な PSS が析出して r_c を増加させていると考え、Ag ペースト D550 塗布直前に PEDOT:PSS 表面を EG で洗浄した試料で計測したところ、 r_c はペースト塗布 3 日後で $(1.2 \pm 0.3) \times 10^4 \mu\Omega\text{cm}^2$ となり (図 7 の緑線)、真空蒸着の場合と同程度となるばかりでなく、低い場合で $10^3 \mu\Omega\text{cm}^2$ オーダーを示した。

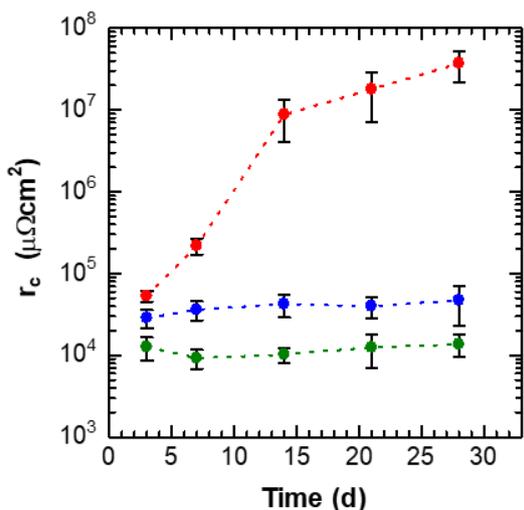


図 7 PEDOT:PSS/Ag ペースト電極間の r_c の経時変化。

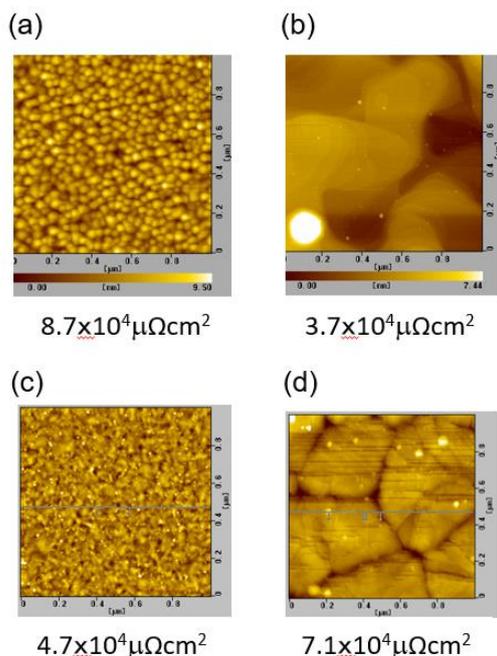


図 8 Au 電極表面の AFM 像。(a)Au のみの蒸着膜、(b) 単結晶、(c)Au の蒸着膜 (下地に Cr を製膜)、(d)(c)の膜へのレーザー照射後。記載した数値は r_c の測定値。

(3) PEDOT/電極間の実効的な接触面積増大

金属ペーストのみならず、真空蒸着法等によって製膜した金属薄膜表面は、図 8 (a)に AFM 表面像で示すように、通常数 10nm サイズの凹凸が生じている。この凹凸の有無が r_c に及ぼす影響を調べるため、平坦表面を持つ単結晶 Au 電極 (図 8 (b)) 上に塗布した PEDOT:PSS 膜の r_c を計測したところ、いずれも $10^4 \mu\Omega\text{cm}^2$ のオーダーであるが、単結晶電極の方が蒸着膜よりも r_c が低い可能性が示唆された (現在のところ再現性が十分ではない)。これは、ペーストや蒸着膜のような凹凸表面では、平坦な電極よりも PEDOT:PSS との接点が少なくなることが原因と推測した。本研究では別途、電極界面へのレーザー照射の実験準備も企画し、その過程で偶然に、真空蒸着で製膜した Au 膜 (図 8 (c)、基材への密着性のため下地に Cr 膜も製膜) への Nd:YAG レーザー照射によって、**原子レベルで平坦な表面が部分的に形成されることを見出した** (図 8 (d))。そこで、レーザー照射による平坦化電極で r_c を計測したが、今度は蒸着膜よりも高くなる結果が得られ、単結晶 Au 並みの値は得られなかった。レーザー照射で生じた直径数 100nm の粒界が、導電性を妨げてしまった可能性がある。電極厚さを増やすなどの改良を行って、平坦化の効果を検証する必要がある。

Ag ペースト電極を用いた実験では、(2)で述べた EG による表面洗浄処理後に Ag ペーストを塗布した PEDOT:PSS 膜に対して、計測用に Au 板をのせた状態でプレス処理を施した。その結果、 r_c は $(9.1 \pm 4.0) \times 10^3 \mu\Omega\text{cm}^2$ を示し、 $10^3 \mu\Omega\text{cm}^2$ オーダーの前半を示す試料も見られた。プレス処理によって Ag 微粒子が PEDOT:PSS 内に深く侵入し PSS を割り込んで PEDOT との接点を増やしたこと、つまり PEDOT/電極間の実効的な接触面積の増大によると考えている。この結果が出た当初は再現性が良くなかったが、ペースト塗布や計測用電極の改良により、本研究終了直前で再現性を得ることに成功した。

(4)まとめ

本研究で得られた成果をまとめると以下の通りである。

- PEDOT:PSS では世界で初めて、金属電極との界面の r_c を定量的に測定した。
- 金属電極として Ag ペーストを塗布した PEDOT:PSS 膜において、PEDOT:PSS 表面を適切に洗浄処理やプレス処理を行うことにより、 r_c を本研究開始当初の 1/1000 以下となる $10^3 \mu\Omega\text{cm}^2$ オーダーに低減することに成功した。PEDOT/電極間の実効的な接触面積増大が原因であると思われる。
- この他に、金単結晶電極及びレーザー照射した金薄膜電極等の平坦電極構造、及び単分子膜による界面劣化防止や PEDOT の仕事関数制御が r_c に与える影響についても調べた。

研究期間終了直前に得た、 r_c を従来の1/1000以下に削減した**成果はインパクトの大きな結果**であり、**現在論文投稿中である**。実用レベルにはさらに r_c を1/10以上に低減する必要がある。平坦構造電極等、PEDOT/電極間の実効的な接触面積増大での削減の効果をきちんと検証して r_c 削減を果たし、ペルチェ素子の試作に移りたいと考えている。

産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・主任研究員
研究者番号： 30709564

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計0件)

[学会発表] (計2件)

- ① 桐原和大、衛慶碩、向田雅一、石田敬雄、PEDOT:PSS を用いた熱電変換素子における接触抵抗の低減、第65回応用物理学会春季学術講演会、2018年、早稲田大学(東京都新宿区)
- ② 桐原和大、衛慶碩、向田雅一、石田敬雄、PEDOT:PSS を用いた熱電変換素子における接触抵抗の評価、第64回応用物理学会春季学術講演会、2017年、パシフィコ横浜(神奈川県横浜市)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

桐原 和大 (KIRIHARA, Kazuhiro)
産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・主任研究員
研究者番号： 70392610

(2) 研究分担者

石田 敬雄 (ISHIDA, Takao)
産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・研究グループ長
研究者番号： 40281646

(3) 連携研究者

向田 雅一 (MUKAIDA, Masakazu)
産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・主任研究員
研究者番号： 70358141

(4) 連携研究者

衛 慶碩 (WEI, Qingshuo)