

平成22年5月5日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2007～2009

課題番号：19760002

研究課題名（和文） 高熱電変換性能を有する高配向有機薄膜作製の基礎研究

研究課題名（英文） Fundamental study on fabrication of highly-oriented organic thin films with high thermoelectric performance

研究代表者

林 慶 (HAYASHI KEI)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：70360625

研究成果の概要（和文）：

微傾斜基板の使用、斜め蒸着法、基板のラビング処理により、銅フタロシアニン、テトラシアフルバレン-テトラシアノキノジメタン(TTF-TCNQ)、ペンタセンといった有機物の薄膜の高配向化を目指した。その結果、極めて平坦な TTF-TCNQ 薄膜を得ることに成功し、 $7.8 \times 10^{-7}$  W/mK<sup>2</sup> の出力因子を達成した。またヨウ素ドーピングしたペンタセン薄膜ではさらに高い出力因子  $2 \times 10^{-5}$  W/mK<sup>2</sup> を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：

We have attempted to fabricate highly-oriented organic thin films such as copper phthalocyanine, tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ), and pentacene by the use of vicinal substrates, oblique evaporation technique, and rubbing method. As a result, we have succeeded to realize highly flat TTF-TCNQ thin films with the power factor of  $7.8 \times 10^{-7}$  W/mK<sup>2</sup>. In addition, the iodine-doped pentacene thin films shows the higher power factor of  $2 \times 10^{-5}$  W/mK<sup>2</sup>.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,000,000	0	2,000,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	450,000	3,950,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：有機分子

## 1. 研究開始当初の背景

近年大きな問題となっているエネルギー資源の枯渇化や地球温暖化現象への対策として、ガスを発生せず騒音・振動がない熱電発電技術や冷媒不要の電子冷却冷蔵庫の実現が望まれており、それに用いられる熱電変換材料の開発と応用研究が精力的に進めら

れている。また、電子冷却は可動部がなく、信頼性が高く、小型化が可能という特長があるので、ますます小型化が進んでいる半導体チップの冷却に有効であると考えられている。

これまで熱電変換材料としては無機材料が数多く検討されてきたのに対し、有機物が

注目されたのは最近のことで、研究対象は電気伝導の良い導電性高分子(p型)に限られている。例を挙げると Zuzok らがポリアセチレン(J. Chem. Phys. **95**, 1270 (1991).)、Testardi らがポリピロールとポリアニリン(J. Appl. Phys. **83**, 3111 (1998).)、Toshima らがポリアニリン(J. Therm. Anal. Cal. **69**, 881 (2002).)、Shinohara らがポリチオフェン(Mater. Sci. Forum **492-493**, 141 (2005).)の熱電変換性能を測定している。本研究では有機物の中で比較的電気伝導が良いp型半導体の銅フタロシアニン(CuPc)とペンタセン、および金属的な電気伝導を示すテトラシアフルバレン-テトラシアノキノジメタン(TTF-TCNQ)を取り上げる。これらは平面分子( $\pi$ 電子系)で、結晶になると分子が積み重なるスタッキング構造をとる。したがって高い電気伝導を得るためには分子が積み重なった列(カラム)が薄膜内で一方向に配向している必要がある。

このような高配向の CuPc 薄膜の作製は Nakamura らが微傾斜 Si(001)基板を用いることにより成功している(Surf. Sci. **398**, 143 (1998).)。本研究では微傾斜 Si(001)基板の使用に加えて斜め蒸着法やラビング処理を取り入れることにより高配向薄膜を作製する。ペンタセンについては、二次元伝導性を示す物質であることから、配向性を考慮して物性測定を行った例は見受けられない。成膜時の基板温度に応じて、伝導性の高い薄膜相と伝導性の低いバルク相の比率が変化することから、薄膜相からなるペンタセン薄膜を作製し、その配向性を向上することが必要となる。一方、高配向の TTF-TCNQ の薄膜作製はこれまでに例がなく、試行錯誤しながらの実験となる。

以上述べてきたように有機物を用いた熱電変換材料の研究は緒についたばかりであり、有機熱電変換材料の開発研究は今後さらに進展していくと考えられる。

## 2. 研究の目的

高配向の有機薄膜を作製し、その熱電変換性能を測定することが本研究の目的である。熱電変換材料としてこれまでにいくつかの優れた無機半導体が開発されてきたが、安価に大量の材料が作れ、加工性も良いものは存在しない。一方、有機物は原材料が豊富であり、成型加工が容易、塗布などの簡単な操作により大面積の膜を安価に作製可能という利点がある。このような特長を持つ有機物を熱電変換材料として用いるためには、有機物がキャリアを持つことが必要条件である。本研究ではこの条件を満たす CuPc、ペンタセン、TTF-TCNQ の薄膜を作製して、熱電変換性能を評価する。

## 3. 研究の方法

薄膜の作製は真空蒸着法で行った。成膜基板は、Si(001)、微傾斜 Si(001)、ガラスである。基板のラビングは、レーヨン巻きつけたローラーで行った。CuPc、ペンタセン、TTF-TCNQ の粉末を充填した石英セルを加熱し、それぞれ  $0.1 \text{ \AA}/\text{s}$ 、 $1 \text{ \AA}/\text{s}$ 、 $1.5 \text{ \AA}/\text{s}$  の速度で成膜した。成膜時の基板温度は、CuPc では室温から  $550^\circ\text{C}$ 、ペンタセンと TTF-TCNQ では室温から  $80^\circ\text{C}$  の間で変化させた。成膜時の真空度は  $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  以下である。作製した薄膜の表面形状を原子間力顕微鏡(AFM)、二次電子顕微鏡(SEM)、レーザー顕微鏡で観察し、構造を X 線回折により評価した。紫外・可視分光法により薄膜の透過率を測定した。熱電変換性能として電気伝導率とゼーベック係数を測定した。得られた電気伝導率  $\sigma$  とゼーベック係数  $S$  から出力因子  $PF = \sigma S^2$  を算出した。また、ホール係数測定により、作製した薄膜のキャリア密度と移動度を求めた。

## 4. 研究成果

### (1) CuPc 薄膜

Si 基板あるいはガラス基板上に CuPc 薄膜を成膜した。作製した薄膜は全て c 軸配向しており、基板温度が  $470^\circ\text{C}$  のものが最も配向性が高いことがわかった。微傾斜基板の使用と斜め蒸着法では配向性の向上が見られなかったのに対し、基板をラビングすることで、Ofuji ら(Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 7520 (2003).)が報告したとおり、ラビング方向に沿った長い紐状の CuPc 単結晶の束を得ることができた(図 1)。これは b 軸方向がラビング方向と平行であることを意味する。電気伝導は主に b 軸方向で起こることから、ラビング方向と平行な方向で電気伝導率を測定したが、電気伝導率は  $\sim 10^{-4} \text{ S/cm}$  と非常に低い値であった。そこで、電気伝導率を向上するためにヨウ素ドーピングを行ったところ電気伝導率は瞬時に上昇した。しかしながら、大気中に取り出すと薄膜からヨウ素が脱離し、1、2 分でドーピング前の値に戻ってしまった。

### (2) ペンタセン薄膜

ガラス基板上にペンタセン薄膜を成膜し、基板温度が低いほど、また膜厚が薄いほど、薄膜層/バルク層の比率が高くなることを確認した。作製した薄膜は全て c 軸配向していた。結晶粒の大きさは膜厚には依存しないが、成膜時の基板温度が高いほど大きくなることがわかった。

Yoshida と Sato が報告したバンド構造計算(Phys. Rev. B **77**, 235205 (2008).)によれば、HOMO 由来のバンド幅はバルク相より薄膜相のほうが広いことから、薄膜相のほうが電気伝導は良いと予測される。そこで、薄膜層

あるいはバルク相の割合の高いペンタセン薄膜について電気伝導率と測定した。CuPc 薄膜同様、ペンタセン薄膜自体の電気伝導率は極めて低いため、ヨウ素ドーピングを行った。その結果、電気伝導率は大幅に増加し、3 分後には 11 S/cm(室温で成膜、膜厚 100 nm で主相は薄膜相、以後、薄膜 A と略記)に達した。大気中に取り出すと薄膜からヨウ素が脱離することを反映して、電気伝導率はいったん上昇した後に減少した(図 2)。電気伝導率の最大値は 23 S/cm である。電気伝導率の減少速度は CuPc 薄膜よりも緩やかだった。一方、主相がバルク相の薄膜(80℃で成膜、膜厚 100 nm 以後、薄膜 B と略記)の電気伝導率は最大で 12 S/cm であった。薄膜 A のキャリア密度と移動度を薄膜 B と比較したところ、キャリア密度は約半分だったのに対し、移動度が 4 倍高かった。キャリア密度の違いはヨウ素ドーピング量が薄膜相とバルク相で異なることを意味する。実際に、バルク相より薄膜相のほうがヨウ素ドーピング量は少ないことがわかった。さらに、ドーピングされたヨウ素は  $I_2$ 、 $I_2^\delta$ 、 $I_3$ 、 $I_5$  の形で存在していることを明らかにした。また、移動度の違いはバンド構造計算の予想と一致する。なお、ヨウ素ドーピングを繰り返すと電気伝導率の減少速度は遅くなった。これは、ドーピングを繰り返すと膜内に存在する  $I_2^\delta$  の存在量が増加するためである。

次にゼーベック係数を測定したところ、薄膜 A と薄膜 B で値に大きな違いは無く、ヨウ素が脱離していくことに対応して 40  $\mu$ V/K から 90  $\mu$ V/K まで次第に増加する結果を得た。キャリア密度から考えると、薄膜 A のゼーベック係数は薄膜 B よりも小さいことが予想されるが、薄膜 A のフェルミレベル近傍の状態密度が小さいため、薄膜 A と薄膜 B で同程度のゼーベック係数が得られたものと考えられる。

以上の結果を受けて、電気伝導率とゼーベック係数から算出した出力因子 PF は、成膜時の基板温度が低く、膜厚が薄いほど高くなった。これはバルク相よりも薄膜相の電気伝導率が高いためである。PF の最大値は  $2 \times 10^{-5}$  W/mK<sup>2</sup> であった。この値は実用化されている Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系熱電変換材料と比較すると 2 桁低い。しかしながら、有機物の中では比較的高く、結晶性や配向性の向上やヨウ素ドーピング法の改善によりさらに熱電変換性能を高めることができることを期待される。また、熱電変換性能の経時変化を抑えることも今後の課題である。

### (3) TTF-TCNQ 薄膜

ガラス基板上に TTF-TCNQ 薄膜を作製し、その膜構造と熱電特性を調べた。基板温度が室温よりも高いと TTF-TCNQ が基板から再脱

離するため薄膜化できなかった。室温で作製した TTF-TCNQ 薄膜は c 軸配向していたが、ラビング処理を行わない場合には薄膜表面は草のように生い茂った短冊状の微小単結晶で構成されていた。一方、ラビング基板上の薄膜は非常に平坦で、細長い微小単結晶で敷き詰められていることがわかった(図 3)。ただし、微小単結晶の長軸(b 軸に対応)の方向はランダムである。ラビングローラーの押し込み深さを変えることでラビング強度を調節したところ、最適なラビング条件の存在が示唆された。

ラビングの有無に関係なく、膜厚の増加に伴い電気伝導率は増加する傾向が見られた。これは厚くなるに従って、薄膜を構成する微小単結晶間の間隙が減少するためである。膜厚が 300 nm を超えると、ラビング基板上的 TTF-TCNQ 薄膜の電気伝導率は、ラビングをしない基板上的それよりも高くなった。最大値はラビング基板上的 400 nm の薄膜で得られ、25 S/cm である。この値は、TTF-TCNQ 単結晶の b 軸方向の電気伝導率と比較すると 1/20 に過ぎない。また、ゼーベック係数の最大値はやはりラビング基板上的薄膜で得られ、その値は -20  $\mu$ V/K (膜厚 550 nm)であった。TTF-TCNQ 単結晶の b 軸方向のゼーベック係数(-28  $\mu$ V/K)よりもわずかに絶対値が小さいが、これは微小単結晶の方向がランダムであることに対応している。つまり、a 軸方向のゼーベック係数(20  $\mu$ V/K)と b 軸方向のそれが打ち消しあったためである。

以上の結果を反映して、PF は膜厚の増加に伴って上昇し、膜厚が 300 nm 以上の範囲では、ラビング基板上的 TTF-TCNQ 薄膜の PF は、ラビングをしない基板上的それよりも高くなった。最大値はラビング基板上的 590 nm の薄膜で得られ、 $7.8 \times 10^{-7}$  W/mK<sup>2</sup>であった。

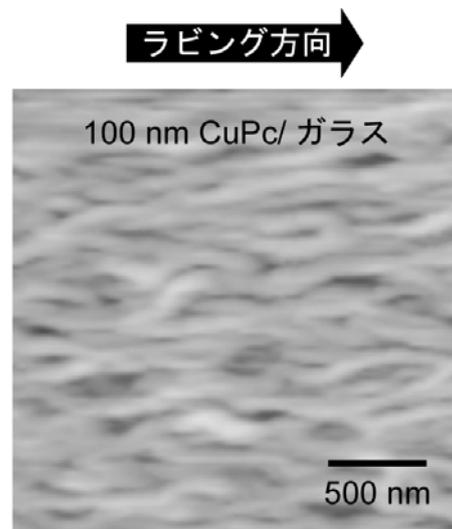


図 1: ラビング基板の上に成膜した CuPc 薄膜の AFM 像

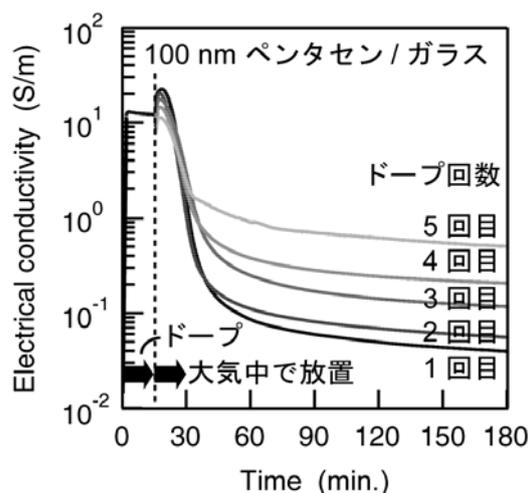


図2: ペンタセン薄膜の電気伝導率(ヨウ素ドーピング回数依存性)

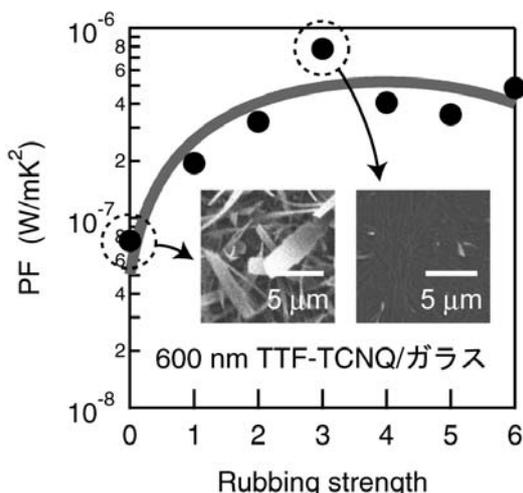


図3: TTF-TCNQ 薄膜の PF と SEM 像

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 2 件)

1. E. Tamayo, K. Hayashi, T. Shinano, Y. Miyazaki, T. Kajitani, "Rubbing effect on surface morphology and thermoelectric properties of TTF-TCNQ thin films", Applied Surface Science, 査読有、256 巻、2010 年、4554-4558
2. 林 慶, "ラビング基板上に成膜した TTF-TCNQ 薄膜の膜構造と熱電特性", 日本熱電学会誌、査読無、6 巻、2009 年、9-12

[学会発表] (計 9 件)

1. 信野高志、林 慶、梶谷 剛、"ヨウ素ドーピングしたペンタセン薄膜の熱電性能", 第 64 回東北支部学術講演会、2009 年 12

月 4 日、郡山

2. 林 慶、信野高志、梶谷 剛、"ヨウ素ドーピングしたペンタセン薄膜の熱電特性とその経時変化", 第 70 回応用物理学会学術講演会、2009 年 9 月 8 日、富山
3. 林 慶、Efrain Tamayo、梶谷 剛、"ラビング基板上に成膜した TTF-TCNQ 薄膜の膜構造と熱電特性", 第六回日本熱電学会学術講演会、2009 年 8 月 10、11 日、仙台
4. T. Shinano, K. Hayashi, T. Kajitani, "Surface morphology and thermoelectric properties of iodine doped pentacene thin films", 4th International Symposium on Medical, Bio- and Nano-Electronics, 2009 年 3 月 5、6 日、Sendai Excel Hotel Tokyu
5. E. Tamayo, T. Shinano, K. Hayashi, T. Kajitani, "Rubbing effect on surface morphology and thermoelectric performance of TTF-TCNQ thin films", 4th International Symposium on Medical, Bio- and Nano-Electronics, 2009 年 3 月 5、6 日、Sendai Excel Hotel Tokyu
6. K. Hayashi, T. Shinano, T. Kajitani, "Surface morphology and thermoelectric properties of copper phthalocyanine thin films on Si(001)", The IUMRS International Conference in Asia2008、2008 年 12 月 11 日、名古屋
7. 信野高志、Efrain Eduardo Tamayo Ruiz、林 慶、梶谷 剛、"TTF-TCNQ 薄膜の熱電特性", 第 63 回東北支部学術講演会、2008 年 12 月 5 日、仙台
8. T. Shinano, K. Hayashi, T. Kajitani, "Copper phthalocyanine thin films on Si(001): surface morphology and thermoelectric properties", 3rd International Symposium on Medical, Bio- and Nano-Electronics in Sendai, 2008 年 3 月 5、6 日、Sendai Excel Hotel Tokyu
9. K. Hayashi, S. Abiko, N. Motegi, T. Kajitani, "Fabrication and in-plane electrical resistivity of Ge/SiGe quantum dot superlattices", 20th International Microprocesses and

Nanotechnology Conference、2007年11  
月5日、Kyoto International Conference  
Center

6. 研究組織

(1) 研究代表者

林 慶 (HAYASHI KEI)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：70360625

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし