

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600097

研究課題名(和文) 局所加熱型走査ゼーベック顕微鏡の開発と高性能有機熱電材料の探索

研究課題名(英文) Development of scanning Seebeck microscopy for investigation of local thermoelectric properties of organic materials

研究代表者

小林 圭 (Kobayashi, Kei)

京都大学・白眉センター・特定准教授

研究者番号：40335211

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、カンチレバーを局所的に加熱できるレーザー照射系または通電加熱可能なカンチレバーを備えた原子間力顕微鏡(AFM)をベースに、局所熱電性能を評価できる走査ゼーベック顕微鏡(SSM)法を開発し、有機薄膜材料を対象に温度変化による電位変化とナノスケールの組成・構造との対応を評価した。青紫色レーザーを探針直上に集光し、探針部の温度のみを選択的に上昇させられることを確認し、またカンチレバーに通電加熱することでさらに効率よく探針直下を加熱できることも確認した。これらの探針加熱方法を用いて、有機薄膜の局所電位評価を行い、局所的な熱電性能を評価できることを確認した。

研究成果の概要(英文)：We developed scanning Seebeck microscopy (SMM) based on the local heating of a cantilever tip. The SMM is capable of local mapping of the thermoelectric properties of the sample. In this project, we focused on the evaluation of the thermoelectric properties of the organic thin films to investigate the relationship between the morphology and thermoelectric properties. We confirmed that the area under the cantilever tip can be locally heated either by irradiating the cantilever with a focused blue-violet laser beam or the resistive heating of the cantilever by direct current flow to the cantilever. We evaluated the local surface potential of the organic thin films during local heating of the cantilever to investigate the local thermoelectric properties.

研究分野：ナノプロープ工学

キーワード：原子間力顕微鏡 熱電材料 カンチレバー光熱励振 通電加熱カンチレバー

### 1. 研究開始当初の背景

最近、エネルギーの高効率利用の観点から廃熱を電気に変換する熱電変換素子が注目されている。ゼーベック効果を利用した熱電変換素子では、p型およびn型の半導体が接合されており、両端に温度差が生じると起電力が発生する。熱電変換素子の性能は一般に無次元の性能指数、ZT値で表され、 $ZT > 1$ であれば実用レベルといえる。最近、 $\text{SrTiO}_3$ やPbTeを用いた熱電変換素子において、2を超えるZT値が報告されており、その実用化に大きく期待が集まっていた。一方、有機材料を用いた熱電変換素子においては、ようやくZT値が0.25程度の超える材料が報告され始めたばかりであったが、有機薄膜トランジスタや有機発光デバイス同様、有機材料のしなやかさを活かしたフレキシブル・省電力デバイスの電源を構成する素子として期待が高まってきていた。有機/無機を問わず高性能な熱電性能を示すにはナノ・マイクロスケールでの構造・組成分布の制御が重要であることが明らかになってきたが、ゼーベック係数、導電率、熱伝導率の測定は、電極を配した試料を温度勾配環境下において起電力を計測するというマクロスコピックな評価に頼らざるを得なかったため、ナノメートルスケールでの組成や構造と熱電性能の相関を評価できる手法の開発が望まれていた。

### 2. 研究の目的

薄膜材料における温度変化に伴う表面電位変化をとらえ、熱電変換材料として有望な材料・組成・構造の探索を行うために、局所的に試料の温度変化を誘起し、その際に発生する起電力をナノスケール分解能でマッピングできる、走査ゼーベック顕微鏡法(Scanning Seebeck Microscopy)を開発することを目的とした。

### 3. 研究の方法

強度変調レーザーまたは直接通電によりカンチレバー探針の温度を変調し、探針直下の試料領域の温度を局所的に変調し、コンタクトモードAFMまたはダイナミックモードAFMにおいて、電位測定(ポテンショメトリ法またはケルビンプローブフォース顕微鏡法(KPFM))を用いて局所温度可変時の表面電位評価を行った。

### 4. 研究成果

図1に、本研究で使用した、カンチレバー加熱用の強度変調レーザー照射系を備えたAFM装置のヘッドの写真を示す。この強度変調レーザーの集光系を最適化し、漏れ光による試料表面の温度上昇を避け、探針直下のみを効率よく加熱できるように改造し、探針部の温度のみを選択的に上昇させることができることを確認した。

一方、カンチレバーに直接通電して探針を加熱する方法についても検討を行った。

Anasys Instruments社製のカンチレバーは、先端部がU字型になっており、通電することによりカンチレバーの先端部を加熱することが可能となっている(図2)。

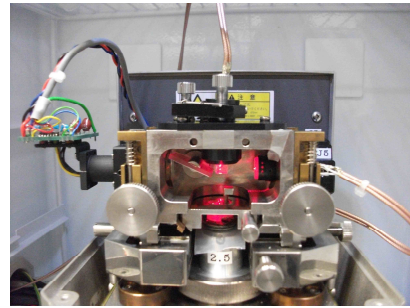


図1: 本研究で実験に使用したカンチレバー加熱用レーザー照射系を備えたAFM装置

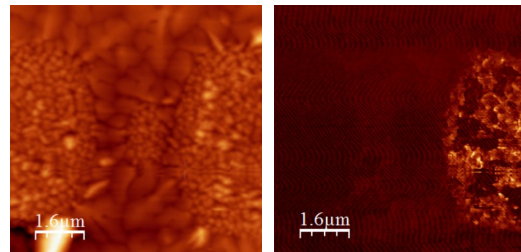
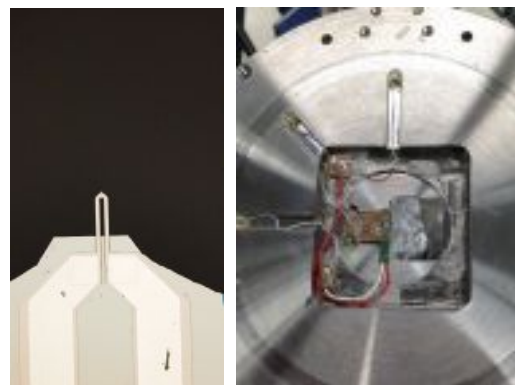


図2: (左上) Anasys Instruments社製ThermaLever(AN2-300)(右上) 現有的簡易真空AFM装置に同カンチレバーを取り付けた様子(左下)ペンタセン薄膜トランジスタの表面形状像(右下)同ドレイン電流像

この探針をペンタセン薄膜に接触させ、通電電流を上げていったところ、1.4mAまで流したところ(投入パワー4.1mW)で圧痕を形成することができた。試料台全体を加熱した際の挙動との比較から、この時の探針直下の温度は100程度と見積もられた。この状態で取得したペンタセン薄膜トランジスタの表面形状像およびドレイン電流像を図2に示す。加熱された探針でドレイン電極近傍を走査することにより、ドレイン電流が増加したことが分かる。

本研究では、これらの探針加熱方法を用いて、試料表面上の各点において電位測定(ポテンショメトリ法またはケルビンプローブフォース顕微鏡法(KPFM))を用いて局所温度可変時の表面電位評価を行い、局所的な

熱電性能を評価できることを確認した。

ただし、カンチレバーの加熱により探針先端がどの程度加熱されているかを定量化する方法については、本研究期間では確立できなかった。現状では、本研究で用いたように、ガラス転移温度または融点が既知の高分子薄膜を温度校正用試料として用いて、圧痕が形成されるまでにカンチレバーを加熱し、その際に必要となった投入パワーから比熱を求めて校正する必要がある。

一方、本研究課題期間中に、現有の簡易真空 AFM 装置において、有機薄膜トランジスタ試料を対象に、ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM) により有機薄膜上の電位分布評価を行い、その温度依存性 ( $-120 \sim 50$ ) を調べた。左側がソース電極、右側がドレイン電極であり、とくにドレイン電極近傍の電位勾配が温度とともに変化していることが分かる (図 3)。チャンネル内の電流密度が一樣という前提のもと、局所活性化エネルギーを算出、これを 2 次元マッピングできることを提案した。

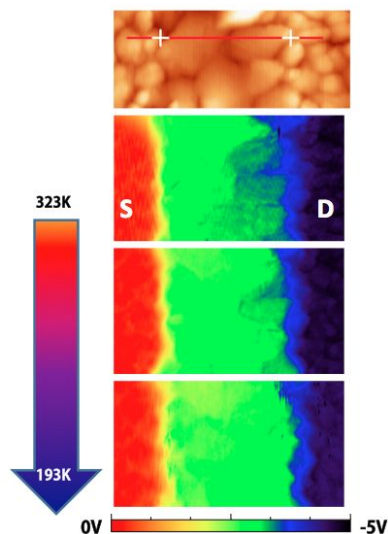


図 3: ペンタセン薄膜トランジスタにおける冷却時の電位分布変化

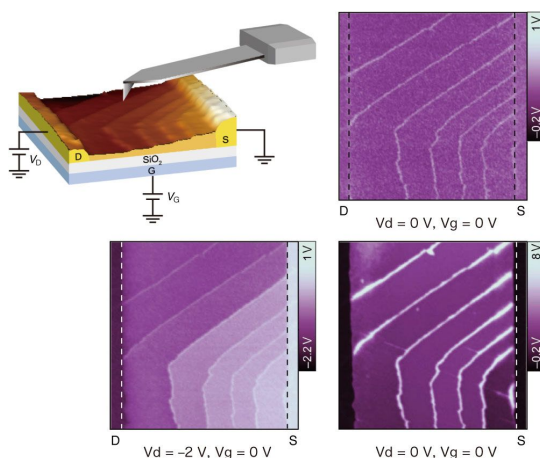


図 4:  $C_8$ -BTBT トランジスタにおけるトラップ電荷の可視化

また、FM-AFM を用いたナノスケール電気測定技術として、新たに走査インピーダンス顕微鏡法 (FM-SIM) も開発し、また FM-KPFM の測定条件の最適化および測定結果の解析方法の開発にも取り組んだ。図 4 に、ジオクチルベンゾチエノベンゾチオフェン ( $C_8$ -BTBT) をチャンネル層に用いた塗布型有機薄膜トランジスタにおけるトラップ電荷の可視化事例を示す。 $C_8$ -BTBT はアルキル基修飾により有機溶媒に可溶で、高い結晶性薄膜が容易に得られる。 $C_8$ -BTBT 分子のクロロホルム溶液をドロップキャストすることで高結晶性  $C_8$ -BTBT 薄膜が得られた。

図 4 にデバイス動作前、動作中、動作後の FM-KPFM による表面電位像を示す。分子ステップに沿って筋状に電位が周囲より数百 mV 程度高くなっているのは、分子ステップに吸着した残留溶媒の影響と思われる。デバイス動作中にはソース電極端およびドレイン電極端に大きな電位勾配が存在し、ソース電極にのみ接触している分子層は、層毎に異なるが層内では均一な電位に保たれていることが分かった。これは、 $C_8$ -BTBT のアルキル鎖部分が高い絶縁性を有しており、層間の絶縁性が高いためと考えられる。また、デバイス動作後の表面電位像は、分子ステップの電位が顕著に高くなっていることが分かり、ここからトラップ電荷密度を計算すると、 $3 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-2}$  程度となった。

## 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 1 件)

Y. Yamagishi, K. Noda, K. Kobayashi, and H. Yamada, Interlayer Resistance and Edge-Specific Charging in Layered Molecular Crystals Revealed by Kelvin-Probe Force Microscopy, *The Journal of Physical Chemistry C*, 査読有, Vol. 119, No. 6, pp.3006-3010, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b00611

### 〔学会発表〕(計 13 件)

木村知玄、山岸裕史、小林圭、山田啓文、時間分解静電気力顕微鏡による有機半導体グレインへの電荷注入・排出過程の可視化、2015 年 3 月 13 日 (神奈川)

山岸裕史、木村知玄、小林圭、野田啓、山田啓文、動作中の有機トランジスタにおける過渡的キャリア分布のナノスケール可視化、2015 年 3 月 13 日 (神奈川)

黄子玲、木村知玄、小林圭、山田啓文、ケルビンプローブフォース顕微鏡によるペンタセン薄膜トランジスタの局所活性化エネルギー評価、第 62 回応用物理学関係連合講演会、2015 年 3 月 11 日 (神奈川)

川)

T.-L. Huang, T. Kimura, K. Kobayashi and H. Yamada, Surface Potential Mapping of Operating Pentacene Organic Thin-film Transistors at Various Temperatures, ISSS-7, 2014 年 11 月 4 日 (島根)

山岸裕史、野田啓、小林圭、山田啓文、周波数変調ケルビンプローブ原子間力顕微鏡による有機トランジスタの局所しきい値電圧マッピング、第 75 回応用物理学関係連合講演会、2014 年 9 月 18 日 (札幌)

木村知玄、小林圭、山田啓文、電極表面処理による電極-有機ゲイン界面物性の局所影響評価、第 75 回応用物理学関係連合講演会、2014 年 9 月 17 日 (札幌)

黄子玲、木村知玄、小林圭、山田啓文、ペンタセン薄膜トランジスタの局所表面電位の温度依存性評価、第 75 回応用物理学関係連合講演会、2014 年 9 月 17 日 (札幌)

T. Kimura, K. Kobayashi, H. Yamada, Local Impedance Characterization of Pentacene Thin Films by Frequency-Modulation Scanning Impedance Microscopy, ICN+T 2014, 2014 年 7 月 23 日 (コロラド、アメリカ)

Y. Yamagishi, K. Noda, K. Kobayashi, H. Yamada, Kelvin-Probe Force Microscopy Study of Charge Trapping and Transport in Thin Molecular Crystals, ICN+T 2014, 2014 年 7 月 21 日 (コロラド、アメリカ)

山岸裕史、野田啓、小林圭、山田啓文、ケルビンプローブ原子間力顕微鏡による塗布成膜有機トランジスタの局所ポテンシャル評価、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、2014 年 3 月 19 日 (神奈川)

T. Kimura, K. Kobayashi, and H. Yamada, Investigation of Local Electrical Properties of Organic Field-Effect Transistors by Frequency-Modulation Scanning Impedance Microscopy, ACSIN12 and ICSPM21, 2013 年 11 月 07 日 (茨城)

山岸裕史、野田啓、小林圭、山田啓文、水ゲートを用いた有機トランジスタの作製及び評価、第 74 回応用物理学会秋期学術講演会、2013 年 9 月 18 日 (京都)

T. Kimura, K. Kobayashi, and H. Yamada, Local surface potential measurements of organic field-effect transistors having a submicron crystalline grain channel by Kelvin-probe force microscopy, IVC-19 and ICN+T 2013, 2013 年 09 月 13 日 (フランス)

〔図書〕(計 1 件)

小林圭、走査型プローブ顕微鏡による有機薄膜トランジスタの評価、シーエムシー出版、産業応用を目指した無機・有機材料創製のための構造解析技術、2015

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 圭 (KOBAYASHI, Kei)

京都大学・白眉センター・特定准教授

研究者番号：40335211