

有機分子熱電発電シートモジュールの研究開発 (122107001)

Development of organic molecular thermoelectric devices

研究代表者

筒井 真楠 大阪大学

Makusu Tsutsui Osaka University

研究期間 平成 24 年度～平成 26 年度

概要

本研究では、半導体微細加工技術に 1 分子技術を組み合わせることで、1 分子熱電性能評価法を確立し、これを用いて単一分子接合に特有な電子状態を利用した高効率(無次元性能指数 $ZT > 3$) 1 分子熱電素子を創製すると共に、1 分子熱電素子ユニットを集積させたシート状有機分子熱電発電モジュールの開発およびその発電動作実証を実施することを目標とした。以下に得られた成果及び結果について詳述する。

1. まえがき

高度 IT 社会の発展によって、情報通信端末の小型化・多機能化・高速化が急速に進んでいる。これに伴い、情報通信技術を支える LSI を構成する MOSFET の集積度は上昇の一途をたどっている。高集積化によって問題となるのが、回路パターン線幅の縮小によるジュール熱の増大と著しい消費電力の増加である。そしてその有力な解決策が熱電変換デバイスである。熱電効果を利用した熱電発電は、直接的に熱エネルギーを電気エネルギーに変換できるため、理想的なクリーンエネルギーのひとつと考えられている。また、熱電変換デバイスは素子の大きさに依存しないエネルギー変換効率を有し、タービンなどの機械駆動部を必要としないことから比較的容易に微細化が可能のため、スペースが限られる小型情報端末に内蔵される LSI 基板の裏側に組み込むことで、ジュール熱を利用した熱電発電により情報通信端末全般の省エネルギーに大きく貢献できると期待される。そこで本研究では、安価なプロセスで作製でき、高いエネルギー変換効率を有する有機分子熱電発電シートモジュールを開発し、IC チップで発生するジュール熱を利用した熱電発電による ICT そのものの省エネルギー化を可能にする基盤技術の創出を目指した。

2. 研究開発内容及び成果

まずはじめに、1 分子熱電性能評価法の開発を行った。これまでの 1 分子電気計測では、金原子サイズ接合に発現するコンダクタンスの量子化現象を利用して、金単原子接合が形成された時に観測できる $1G_0$ 状態 ($G_0=2e^2/h$ はコンダクタンスの量子化単位) を一つの指標に用いることで、単分子接合の電気伝導性の評価が行われてきた。しかし 1 分子熱電計測では、比較的高抵抗な原子・分子接合に生じる熱起電流が pA レベルの非常に微弱なものになるため、熱起電力の測定に要する電流アンプの積分時間が 0.1 秒以上と長くなる。一方、従来のプローブ顕微鏡を用いた手法では、熱ドリフトなどの問題があり、機械的安定性が不十分のため、室温下で原子・分子接合を安定に保持することが困難であった。このため、室温下における金ナノ接合の熱起電力計測は実施されてこなかった。そこで、マイクロヒータ組込み型 Mechanically-Controllable Break Junction (以下 MCBJ) を開発した。この素子では、周囲の振動が大きく減衰できる構造を有しているために、室温以上の温度環境下においても、原子・分子接合を比較的長時間(金単原子接合の場合、10 秒から 100 秒程度)保持することが可能となる。

MCBJ 素子の動作実証のため、金ナノ接合の熱起電力計測を実施した。計測によって得られた熱起電圧を統計的に解

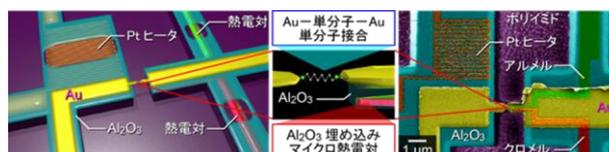


図 1. マイクロ熱電対組込み型 MCBJ 素子の模式図 (左および中央) と実際に作製した素子の走査電子顕微鏡像(右).

析し、その標準偏差と平均値を調べたところ、標準偏差つまり熱起電圧のばらつきは、接合電気伝導度が量子化電気伝導度の半整数倍の時に、極大値を示すことが分かった。これは、バリスティックに接合を透過する伝導電子が接合電極内部に存在する欠陥によって後方散乱されることにより生じる量子干渉効果に起因する現象であると解釈できる。一方、熱起電圧の平均値は、接合電気伝導度が量子化電気伝導度の整数倍の時に極小値を示した。この特性は、理想的な 1 次元バリスティック電子系において理論的に予測されている熱起電力の量子化現象(*J. Phys. Condens. Matter* **1**, 1025 (1989))と良い一致をみるものであった。さらに、接合熱起電圧から熱起電力を導出するべく、当方の独自技術である寿命計測法(*Nano Lett.* **8**, 3293 (2008))を用いて原子サイズ接合に生じる局所的な温度勾配を調べた。その結果得られた温度勾配を用いて金原子サイズ接合の量子化熱起電力を計算したところ、その値は約 $-6 \mu\text{V/K}$ と見積もられた。ここで、負の熱起電力が得られたことから、金原子サイズ接合における熱起電力を担うキャリアは電子であることが明らかになった。この結果は理論予測と一致するものである。以上のように、金ナノブリッジの電気伝導度と熱起電力の同時計測を実施したことで、金原子サイズ接合における量子化熱起電力を初めて観測することに成功すると共に、寿命計測法を応用した接合熱起電力の新規評価法を創成することができた。

次に、同手法を用いて、1 分子電気伝導特性などの素性が比較的よく明らかにされている金-1,4-ベンゼンジチオール (BDT)-金接合系について、その電気伝導度と熱起電力の同時計測を実施した。BDT 単分子接合の熱電特性測定では、その平均熱起電力が約 $+15 \mu\text{V/K}$ 程度であることが分かった。一方、実験で作製した個々の単分子接合の熱起電力を調べると、接合の引張変形に伴い、熱起電力が平均値に比して大きく変動していることが明らかになった。特に、機械引張の際に熱起電力が急峻な変化を見せる場合において、熱起電力と電気伝導度が共に大きく上昇する傾向が観測されたことから、その過程で形成された特定の接合構造や分子配向を活用することで、平均値に比べてより高い ZT が達成できる可能性があることが分かった。例えば BDT 接合の場合、接合のコ

ンフィギュレーション次第で熱起電力は $120\mu\text{V/K}$ まで上昇し、同時に電気伝導度も $0.21G_0$ 程度(平均値の約 20 倍)にまで増大するケースが実際に観測された。この接合について室温における ZT を見積ると、その値は 1.4 であった(文献値 $\kappa=50\text{pW/K}$ を仮定: *Science* 317, 787 (2007))。この値は、平均値 ($ZT=0.001$) に比べて約 330 倍大きな値である。

さらに、BDT より小さい HOMO-LUMO ギャップを有するジチオフェンジチオール(*J. Am. Chem. Soc.* **132**, 17364 (2010))についても、その熱電性能評価を実施した。得られた結果から TDT 接合の熱起電力を見積ると、電気伝導度が $0.46G_0$ の状態において $96\mu\text{V/K}$ という比較的高い値が得られた。これらの値から ZT を見積ると、 $\kappa=50\text{pW/K}$ を仮定した場合、推定値ながら $ZT=1.9$ という結果が得られた。これは平均的な熱電特性を用いた場合の値であり、接合構造や分子配向次第でより高い ZT が達成されることが期待できる。

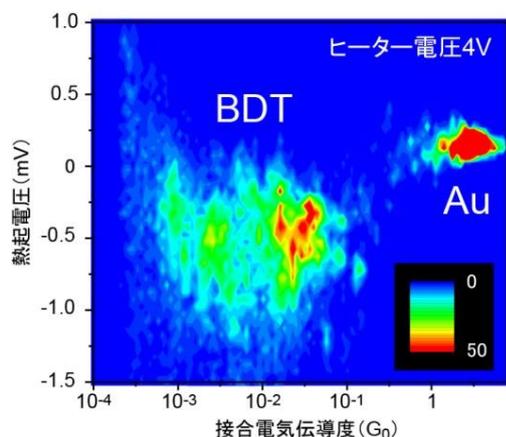


図 2. 金-BDT-金接合の熱起電圧-電気伝導度二次元ヒストグラム。電気伝導度が $1G_0$ 以上の領域は金ナノ接合に対応し、そこでは正の熱起電圧が得られている。それに対し、 $0.1G_0$ 以下の領域は BDT 単分子接合の電気伝導度状態を表しており、その熱起電圧は負の値をとっている。

最後に、有機分子シートモジュールの基本素子構造となるナノポア型分子接合の作製プロセス開発を行った。はじめに、窒化膜付きシリコンウエハ上に電子線リソグラフィプロセスにより金ナノ電極を作製した。続いて CVD プロセスにより基板表面を数十ナノメートルの SiO_2 層で全面被覆した。そして、ナノ電極先端部分にナノポアを描画し、現像後、反応性イオンエッチングにより SiO_2 層を除去することで、ナノ電極の先端部を露出させた。このとき、対向する引き出し電極上の SiO_2 層も除去した。その後、1,4-ベンゼンジチオールのトルエン溶液中に基板を浸すことで、金ナノ電極上に単分子膜を形成させ、最後に再度電子線リソグラフィプロセスを用いて対向引き出し電極との間にナノ電極を作製することで、ナノポア内に、金-単分子膜-金接合構造(分子は 1,4-ベンゼンジチオール及びアルカンジチオール)を形成した。以上より、有機分子シートモジュールの基本構造作製プロセスの開発に成功した。

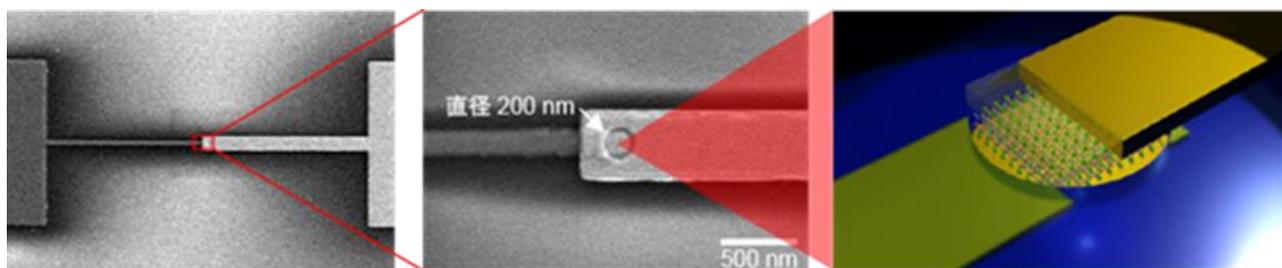


図 3. ナノポア分子デバイスの走査電子顕微鏡(左、中央)と分子接合部を表したモデル図(右)。

3. 今後の研究開発成果の展開及び波及効果創出への取り組み

本研究で単一分子接合の熱電材料としての高い潜在性を示したことで、今後、高性能 1 分子熱電素子の創製に向けた基礎研究が広く進められると期待される。実際に、当該研究の成果を発展させるべく、現在、単一分子接合における熱電減少に関する基礎科学の構築に向けた基礎研究を展開している。一方、応用の観点からは、本研究によってシートモジュールの基本ユニットを開発できたことから、現在、当該構造の量産化に向けたプロセス技術の開発を計画している。

4. むすび

本研究では、マイクロヒータ組込み型 MCBJ 素子を応用した 1 分子熱電性能評価法を創成し、これを用いて推定値ながら単分子接合において $ZT > 1$ を実験的に示すことができた。そして更に、ナノポア型有機分子シートモジュールの基本構造作製プロセスを構築することができた。今後は、1 分子熱電素子の高性能化に向けて、よりフロンティア軌道レベルが電極フェルミに近い位置にある分子-電極材の組み合わせを探索しつつ、分子-電極接合構造の設計を含めた 1 分子熱電素子開発が進められることが望まれる。

【誌上发表リスト】

- [1] 筒井真楠、森川高典、有馬彰秀、谷口正輝、“Thermoelectricity in atom-sized junctions at room temperatures”, *Scientific reports* Vol.3 pp3326 (2013 年 11 月 25 日)
- [2] 森川高典、筒井真楠、谷口正輝 “Thermoelectric voltage measurements of atomic and molecular junctions by microheater-embedded mechanically-controllable break junctions”, *Nanoscale* Vol.6 pp8235 (2014 年 5 月 14 日)
- [3] 筒井真楠、森川高典、有馬彰英、谷口正輝 “High thermopower of mechanically-stretched single-molecule junctions”, *Scientific Reports* Vol. 5 pp11519 (2015 年 6 月 26 日)

【申請特許リスト】

- [1] 筒井真楠、谷口正輝 “分光法および分光装置“(特願 2013-28433)、日本、2013 年 2 月 15 日
- [2] 筒井真楠、谷口正輝 “熱電素子、及び熱電素子の熱電特性測定方法“、日本、2013 年 8 月 1 日

【本研究開発課題を掲載したホームページ】

<http://www.bionano.sanken.osaka-u.ac.jp>