

有機物電極のバーコート法による成膜

大向 雅人* 齋藤 俊之** 堤 保雄*

Formation of Organic Conductive Films by Means of Bar-Coating Method

Masato OHMUKAI, Toshiyuki SAITOH, Yasuo TSUTSUMI

ABSTRACT

Organic materials are attractive for electronic devices, especially display devices. They are well known as organic electroluminescence. Organic electronic devices such as organic transistors are also interesting and now in progress. One of the biggest obstacles is the realization of organic electrode in a good quality. We tried to form organic electrodes on a glossy paper by means of a bar-coating method. In our experiments, Aqueous dispersion of poly(3,4-ethylenedioxythiophen)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT/PSS) was used as a conducting polymer. We achieved the resistivity of 0.038 Ω ·cm. The organic electrode formed on a paper opens the way to an intelligent paper in the future.

KEY WORDS: bar-coating method, organic conductive films, PEDOT/PSS

1. はじめに

近年、有機物質の電子デバイスへの応用が注目を浴びている。特に有機エレクトロルミネセンスは環境に優しくまた駆動電圧が低い特徴があるため、急速に発展してきており、携帯電話の表示等に既に応用されている。そして、液晶、プラズマディスプレイに代る薄型ディスプレイ素子として、有機エレクトロルミネセンス¹⁾は大きな期待を集めている。

さらに有機物を用いたトランジスタの研究も盛んに行なわれている。有機物では電子の移動度がかなり小さいが、電界効果トランジスタや静電誘導トランジスタなどが試作され報告されてきた^{2,3)}。

しかしながら半導体活性層に有機薄膜がよく用いられるようになってきたものの、電極はアルミニウムや酸化物系の無機材料が使用されているのが現状である。本研究では有機材料を用いた薄膜電極を実現することを目指すと共に、より良い特性を得ることが主眼である。

また、有機電子デバイスをプラスチック等の有機高分子の表面に形成することは良く行なわれているが、本研究では紙の上に形成することを試みた。これはより身近である紙の上に電子回路を組み込むことによりインテリジェントペーパーという新しい可能性を引き出すことが狙いである。

2. 実験方法

導電性高分子としてポリエチレンジオキシチオフェンのポリスチレンスルホン酸錯体の水分散液 (PEDOT/PSS) が良く知られている。この材料はあらゆるところで広く実験に用いられている。

本研究では H. C. Strack 社製の Baytron シリーズの一つである PH 500 を用いた。Baytron シリーズは導電性高分子の中でも高導電性、高透明性、高耐熱性という特徴を持っている。この PH 500 は濃紺の色で無臭の液体であり、pH 値が 1.5 から 2.5 程度の酸性である。粘度は 30 mPa·s 以下であり、インクジェット法による成膜も可能である。PEDOT と PSS の重量比は 1 : 2.5 である。

*電気情報工学科 **明石高専専攻科修了生

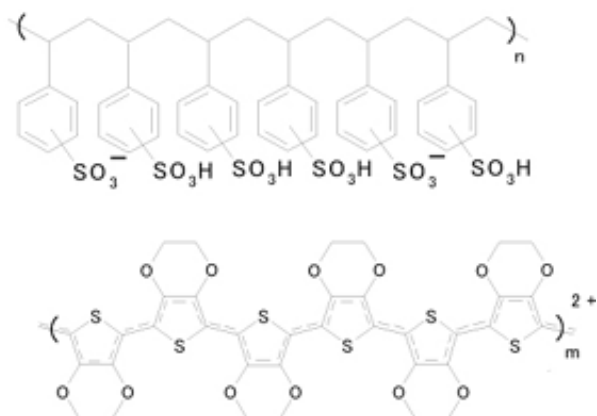


図 1 PEDOT (下) と PSS (上) の構造式

バーコート法とは基板上に液体を 0.5 ml 垂らしバーコートで引き伸ばすことにより薄膜を作製する方法をいう。このバーコートは丸棒のまわりに番線が隙間なく巻き付けてあり、基板上を擦ることによって少量の液体が残り、表面張力によって均一な膜になる。本研究で用いたバーコートは公称値で 23 μm の膜が得られる。

基板としてはキャノン(株)のスーパーフォトペーパー(紙 C) を用いた。比較実験としてスガタ(株)のインクジェット光沢ハガキ(紙 S) を用いた。

抵抗の測定は 4 探針法で測定しなければならないほど抵抗が小さくないため、簡便にデジタルマルチメータ (MASTECH 社製 MAS-838) を用いて抵抗を測定した。サンプルは幅 20mm で長さ 50mm の帯状で抵抗を測定した。

PH 500 を成膜するのに、原液(溶液 P) を用いただけでなく、表面張力を改良するためにエタノールを 40 wt.% 混ぜた溶液(溶液 A)、エチレングリコールを 10 wt.% 混ぜた溶液(溶液 B)、エタノール 25 wt.% とエチレングリコールを 10 wt.% 混ぜた溶液(溶液 AB)、フッ素系界面活性剤(住友スリーエム(株)の FC4432) を 0.5 wt.% 混ぜた溶液(溶液 F) を用いて特性を調べた。また成膜後は室温空気中での自然乾燥と 110°C で 5 分間の熱処理による乾燥を試みた。

3. 実験結果および考察

溶液 P をポリイミド等の有機高分子基板に塗布すると液体が弾いてうまく塗布できない。それに対し紙に塗布した場合は原液であるにも関わらず弾くことなくうまく塗布することができた(図 2)。また、溶液 A、AB、F を塗布したものを図 3 に示す。プリンター用紙はインクが載りやすいように工夫されているため、塗

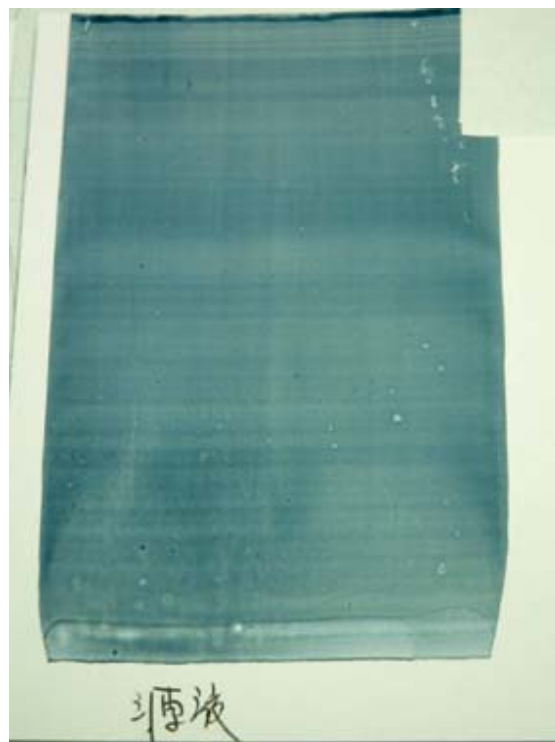


図 2 用紙 C に PH 500 原液を塗布した場合

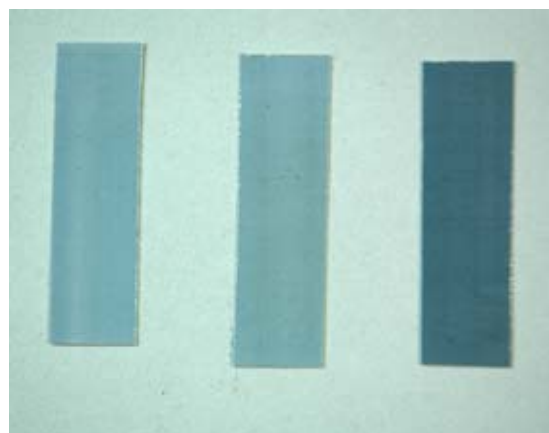


図 3 用紙 C に溶液 A、AB、F を塗布した場合

布に関しては特に大きな問題が生じないものと考えられる。

次に抵抗を測定した結果について述べる。測定した抵抗から試料の寸法を考慮して算出した抵抗率をまとめて表 1 に示す。抵抗率は溶液 P の自然乾燥した場合 0.25 Ω・cm であった。これは銅と比べると 10⁵ 倍の抵抗率を持つが、絶縁体を持つ抵抗率の 10¹² Ω・cm 以上の値に比べて十分小さい値である。一般に有機半導体は無機半導体と比べ抵抗率がかかなり高いため、有機導電体と有機半導体の差異からみれば有機導電体の抵抗

率が少々大きくても問題は少ない。しかし抵抗率が大きいと全体として駆動電圧が大きくならざるをえなくなるため、好ましいことではない。

表1 抵抗率の実験結果 ($\Omega \cdot \text{cm}$)

	自然乾燥	加熱乾燥
溶液P	0.25	なし
溶液A	0.092	0.14
溶液B	0.29	0.069
溶液AB	0.15	0.038
溶液F	0.87	0.35

次に溶液A、B、ABの自然乾燥の場合は溶液Pと同程度の抵抗率を示しており、溶液Fは少し大きめの値がえられたことがわかる。また、加熱乾燥の場合は自然乾燥に比べ溶液A以外は全て抵抗率が小さくなった。これは加熱によって溶媒がより完全に除去されるためであると考えられるが、溶液Aのみ加熱乾燥の方が逆に抵抗率が大きい理由はわかっていない。これらの結果から抵抗率が最も小さくなったのは溶液ABで加熱乾燥した場合であることがわかる。抵抗率を小さくするための更に詳細な条件の探索は今後の課題である。

比較実験としておこなった用紙Sに溶液Aを塗布し自然乾燥したものは抵抗率が $1.2 \Omega \cdot \text{cm}$ となり用紙Cと比べて13倍もの大きな値となった。この違いを明らかにするために電子顕微鏡による表面観察を行なった。用紙Cの試料は表面に凹凸がなかったが、用紙Sの試料は図4に示すように多数のひび割れが観測された。このひび割れが抵抗率を大きくした主要因であると考えられる。

4. さいごに

本研究では有機導電物質であるPEDOT/PSSの水分散溶液に界面活性剤を添加してパーコート法によって紙に塗布し、その抵抗率を調べた。PEDOT/PSSの水分散溶液としてH. C. Strack社製のBaytron PH 500を用い、原液で使用した場合、エタノールを添加した場合、エチレングリコールを添加した場合、エタノールとエチレングリコール両方を添加した場合、フッ素系界面活性剤を添加した場合について塗布を行なった。キャノン(株)のスーパーフォトペーパーの場合、いずれの溶液でもスムーズな薄膜がえられた。スガタ(株)のインクジェット光沢ハガキを比較実験として原液の塗布を行なったが、表面に多数のひび割れが観測さ

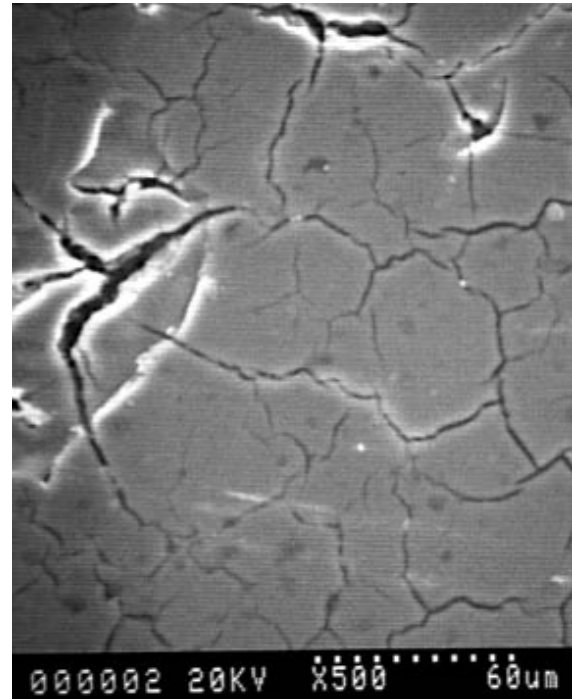


図4 用紙S上に原液を塗布した場合の電子顕微鏡写真。多数のひび割れが見られる。

れ、抵抗率はスーパーフォトペーパーに比べ13倍の大きな値となった。有機導電膜の形成にあたっては基板の紙との相性も大きな要素となることがわかった。

また溶液の種類ではエタノールとエチレングリコール両方を添加して加熱乾燥したものが最も抵抗率が小さくなった。自然乾燥の場合ではエタノールのみを添加したものが最も小さな抵抗率となることがわかった。

参考文献

- 1) Y. Luo, H. Aziz, Z. D. Popovic and G. Xu: "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers", *J. Appl. Phys.* **99** pp. 054508*1-054508*4 (2006).
- 2) D. Guo, S. Ikeda, K. Saiki, H. Miyazoe and K. Terashima: "Effect of annealing on the mobility and morphology of thermally activated pentacene thin film transistors", *J. Appl. Phys.* **99** pp. 094502*1-094502*7 (2006).
- 3) 大向雅人, 荒木聖人, 堤 保雄: "銅フタロシアニンをういたトップボトム型電界効果トランジスタの試作", 明石高専研究紀要, 第48号, 22-24頁 (2005).

- 4) K. Nakayama, S. Fujimoto and M. Yokoyama:
“High-current and low-voltage operation of metal-base
organic transistors with LiF/Al emitter”, *Appl. Phys. Lett.* **88** pp.
153512*1-153512*3 (2006).