

# 高分子基板上へのバーコート法による有機物電極の成膜

大向 雅人\* 齋藤 俊之\*\* 堤 保雄\*

## Formation of organic conductive films by means of bar-coating method on polymer substrates

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 polymer substrates 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. It was found that an addition of both ethanol and ethylengricol to PEDOT/PSS showed the resistivity of 1  $\Omega$ ·cm. The addition of surface-active agent was critical to suppress the repelling of PEDOT/PSS solution.

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

### 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<sup>1)</sup>は大きな期待を集めている。基板として、高分子であるプラスチックを用いることにより、曲面のディスプレイデバイスが実現しつつある。

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<sup>2-4)</sup>。

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をはじめ、酸化物系やフッ化物系の無機材料が使用さ

れているのが現状である<sup>5)</sup>。本研究では、有機材料を用いた薄膜電極の実現を目指すと共に、より良い特性を得ることが主眼である。

プラスチック上に金属電極を形成するためには、真空蒸着法のような手間のかかる方法を用いる必要がある。それに対し有機材料を用いた電極の場合、塗布と乾燥で作製が可能であり生産コストを大幅に下げることが期待できる。最近では、インクジェット法を用いて有機材料を微小領域に塗布することにより、通常用いられるフォトリソグラフィ技術を用いずに電子デバイスを作製する研究が、活発に行われるようになってきている<sup>6)</sup>。そのため、益々有機材料を用いた薄膜電極の開発が重要な意味を持ってきている。将来的にはインクジェット法をもちいてリソグラフィ技術を用いずに、電極やトランジスタ等を全てプラスチック基板上に作製して集積回路を実現できれば、低コスト化が可能となる。

### 2. 実験方法

\*電気情報工学科 \*\*東京工業大学大学院

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、この PEDOT/PSS を導電性薄膜としてプラスチック基板上に形成することを試みた。具体的には 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、高耐熱性という優れた特徴を持っている。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、これはインクジェット法に適した粘度である。PEDOT と PSS の重量比は 1 : 2.5 である。

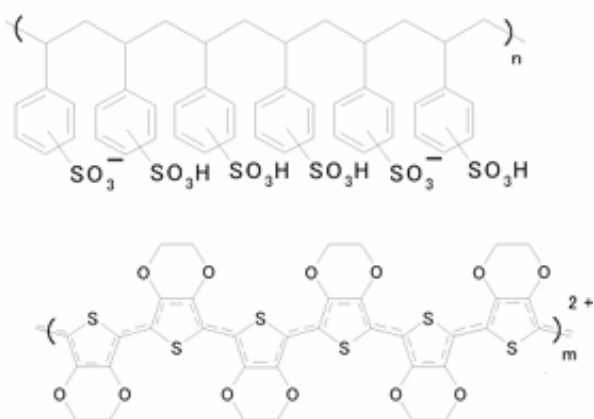


図 1 PEDOT (下) と PSS (上) の構造式

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。

基板にはポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN) およびポリイミド (PI) の 3 種類の材料を用いた。一般に、有機フィルムは表面エネルギーが高く、液体材料をはじいてしまうことが多い。そこで PET と PEN については、この撥水性を押さえる易接着処理を施したのを用いた。PET は清涼飲料水のボトル等に広く用いられる材料で、最も生産量が多く入手しやすい。ここでは東山フィルム(株)の HK-42WF (厚さ 188 μm) を用いた。PET はガラス転位点が 80°C と低く、熱処理には使いにくい。それに比べ PEN はガラス転移点が 120°C で融解温度が 260°C と高く、熱処理を行なうにはよりすぐれている。本研究では PEN

に易接着処理を施した帝人デュボンフィルム(株)のテオネックス (厚さ 50 μm) を用いた。更に、ガラス転移点が 410°C であるポリイミド (PI) は易接着処理を施していない、(株)寺岡製作所製のカプトンフィルム (厚さ 125 μm) 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とを試みた。

### 3. 実験結果および考察

PI 基板に溶液 P を塗布すると図 2 に示すように液体が弾いて液滴状となりうまく塗布できない。図 2 に散見される黒い点が塗布後の溶液 P である。これは水溶

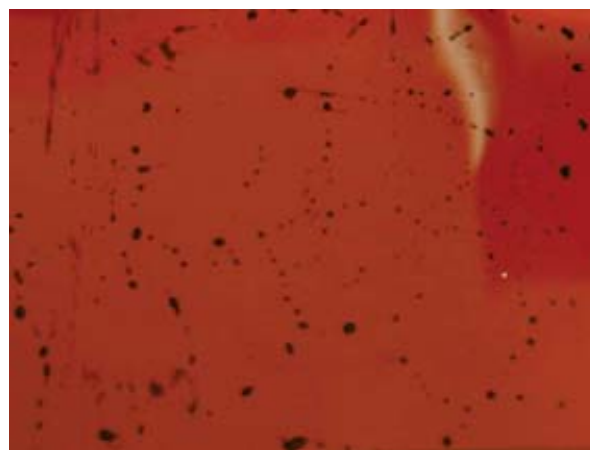


図 2 PI 基板に PH 500 原液を塗布した場合

液の表面張力が大きいいため塗布が困難であったものと考えられる。改善策として、PI 基板表面を #400 の紙やすりを用いてラビング処理を施した後に塗布すると、図 3 のように少し改善されるものの、一様に塗布するのはやはり難しかった。

これらに対し、溶液 A、AB、F では溶液が PI 基板上で弾くことなく塗布することができた。塗布した写真を図 4 に示す。PET、PEN 基板についても同様な結果を

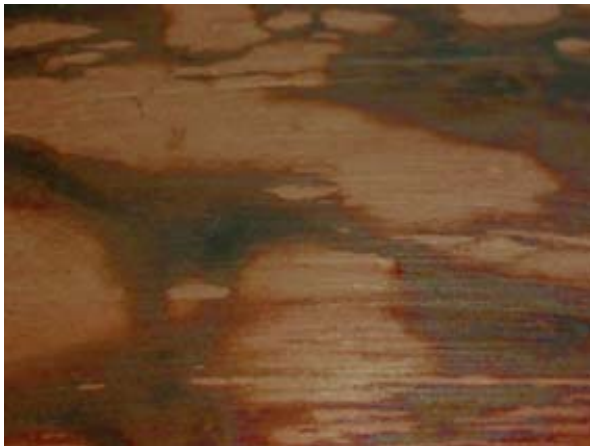


図3 ラビング処理したPI基板にPH 500原液を塗布した場合

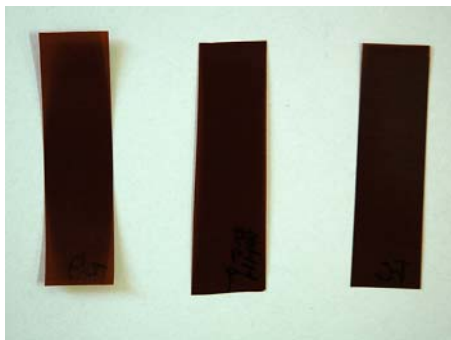


図4 ポリイミドに塗布したサンプル（左から溶液A、AB、F）

得たが、溶液ABについては特にPET基板の場合に網目状に液体を弾く傾向が見られた。これはPENでも少し見られたが、PETほどではなかった。

これらの結果から PEDOT/PSS の水分散液をプラスチック基板上に堆積させるためには、水の表面張力を下げするために、界面活性剤として働くものを添加する必要があることがわかった。エタノール、エチレングリコールをそれぞれ 25、10 wt.%混ぜたものは撥水を抑える効果が若干弱かった。

次に、作製した薄膜の電気抵抗の実験結果について述べる。測定によって得られた抵抗率（単位は $\Omega \cdot \text{cm}$ ）は表1にまとめて示す。フッ素系界面活性剤を混ぜた溶液Fでは、1000  $\Omega \cdot \text{cm}$ 以上という著しく高い抵抗率であった。溶液ABは特にPETで網目状に若干の撥水が見られたものの、溶液Aと比べて約50分の1から100分の1の抵抗率となっている。従って、塗布に必要な界面活性剤として加えるものにより、撥水する度合いと共に抵抗率にも大きな影響を与えることがわかった。また、過熱して乾燥した場合は自然乾燥に比べ、およ

表1 各サンプルの抵抗値（単位： $\Omega \cdot \text{cm}$ ）

		PI	PET	PEN
溶液A	自然乾燥	59	101	62
溶液A	加熱乾燥	44	60	35
溶液AB	自然乾燥	1.0	1.1	1.4
溶液AB	加熱乾燥	0.64	0.65	0.59
溶液F	自然乾燥	1840以上	1196	1840以上
溶液F	加熱乾燥	662	828	607

そ半分以下の抵抗率となっており、加熱乾燥の優位性が明らかとなった。

#### 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、バーコート法によってプラスチック基板に塗布し、その抵抗率を調べた。その結果、プラスチック基板（PI、PET、PEN）に塗布するためには界面活性剤が不可欠であるが、フッ素系界面活性剤を使用すると抵抗率がきわめて高くなることがわかった。エタノールを 40wt.%混ぜたものに比べ、エタノールとエチレングリコールをそれぞれ 25 および 10 wt.%混ぜたものの方が網目状の撥水がより強く見られるものの、抵抗率は最も低く 1  $\Omega \cdot \text{cm}$ 程度となることがわかった。撥水の状況は易接着処理をされたPETおよびPENとされていないPIとでは、あまり違いが見られなかった。また自然乾燥するのになら、加熱処理で乾燥させると抵抗率は約半分となることが明らかとなった。

#### 参考文献

- 1) J. Shinar ed.: "Organic Light-Emitting Devices", (Springer, New York, 2004).
- 2) T. C. Gorjanc, I. Levesque and M. D'lorio: "Organic field effect transistors based on modified Oligo-p-phenylenvinylenes", *Appl. Phys. Lett.* **84** pp. 930-932 (2004).
- 3) 大向雅人、荒木聖人、堤 保雄: "銅フタロシアニンを用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. Kudo, D. X. Wang, M. Iizuka, S. Kuniyoshi and K. Tanaka: "Schottky gate static induction transistor using copper phthalocyanine films", *Thin Solid Films*, **331** pp. 51-54 (1998).
- 5) 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).

- 6) J. A. Lim, J. H. Cho, Y. D. Park, D. H. Kim, M. Hwang and K. Cho: "Solvent effect of inkjet printed source/drain electrodes on electrical

properties of polymer thin-film transistors", *Appl. Phys. Lett.* **88** pp. 082102\*1-082102\*3 (2006).