

# インクジェッ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 an Ink-jet 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 electrodes in a good quality. We tried to form organic electrodes on a glossy paper by means of an ink-jet method using a commercial ink-jet printer. 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  $333 \Omega \cdot \text{cm}$ , that is around 100 times as large as that formed by means of a bar-coating method.

**KEY WORDS:** Organic conductive layer, ink-jet method, PEDOT/PSS

### 1. はじめに

現在、パーソナルコンピュータをはじめとする電子回路には集積回路 (IC) が多用されている。IC は 1 つのチップの中に膨大な数のトランジスタなどのデバイスが作られており、これを作製するために Si などの無機半導体でフォトリソグラフィ技術が確立されている。

最近では無機物である Si を用いず有機物を用いて電子デバイスを実現する研究が精力的に行なわれている。中でも発光素子である有機エレクトロルミネセンス (EL) 素子<sup>1)</sup>は短い波長に適していると同時に低消費電力であるため急速に進歩し、現在では携帯電話や自動車の運転席におけるディスプレイなどに実用化されている。有機 EL はプラスチック上に形成することもできることから曲面のディスプレイも簡単に作ることもできると考えられ、非常に興味深い。

さらに有機物を用いてトランジスタをはじめとする回路素子を実現することを目指した研究も活発に行な

われている。<sup>2)</sup>しかしながら従来シリコンを中心として実現してきた IC のように微細なものを作るために用いてきたフォトリソグラフィ技術を有機物に対して使うことができない。それに代る新しいアイデアとしてインクジェット法が提案されている。これはインクジェットプリンタのプリント技術をそのまま有機物質の塗布に応用するものである。

これまで有機電子デバイスといえども電極には金属が用いられることがほとんどであり、有機物電極の実現が待たれる。本研究では市販のプリンターを利用して有機物電極をインクジェット法で形成することを試みた。電極、活性層全てをインクジェット法で塗布することができれば、有機物のみを用いた IC が実現できるであろう。

### 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。この材料は色々な

\*電気情報工学科 \*\*明石高専専攻科修了生

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適した粘度を持っている。PEDOT と PSS の重量比は 1 : 2.5 である。この PH 500 とエタノールを質量比で 6 : 4 に混合した溶液を使用した。エタノールは塗布した際に基板で溶液が弾かれないようにするためである。

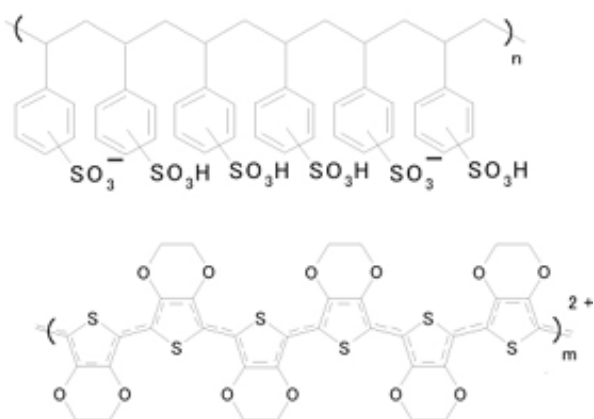


図1 PEDOT (下) と PSS (上) の構造式

インクジェット法とは塗布する材料を微小なノズルから少量を打出す方法である。この方式はプリンターの主要な機構として広く使われている。本実験で使用したプリンターはセイコーエプソン社製の PX-V630 である。このプリンターは解像度が 5760×1440 dpi であり、最小ピッチ間隔が 6.8 μm、最小インクドットサイズは 3 pl である。また色は 4 色でヘッドにおける吐出はピエゾ方式である。またヘッド先端のノズルの直径は 25 μm で、PH500 の平均粒子径の 30 nm に比べ十分大きい。溶液はインクタンクに充填するのではなく、2.5 ml のピストンシリンダを差し込んで直接供給するように改良を施した。

また、描画にはコンピュータから直接命令を送るのではなく、グラフィックアプリケーションである Adobe Illustrator10 を利用して行なった。プリンターの設定は「EPSON 写真用紙、きれい、推奨設定」で行なった。黒インクのみで印字するのではなく、シアン、マゼンダ、イエローの 3 つのノズルからインクを放出させるため、この 3 つのノズル全てに同じ溶液を充填し、よ

り塗布むらがないよう心がけた。ノズルが乾燥によって溶液が固まってしまうことが度々あったが、ピストンを用いて圧力をかけて空気や水を注入することで目詰まりを解消した。また、プリントの濃度は 100、66、33 % の 3 種類とした。塗布する基板としてはスガタ株製のインクジェット光沢ハガキを用いた。

抵抗値の測定の際には試料を幅が 20 mm 長さ 5 mm とし、デジタルマルチメータ (MASTECH 社製 MAS-838) を使い、簡便に行うため電極は点接触で行った。長さが 5 mm と小さくしたのは抵抗が非常に大きく測定が困難なためである。また、表面の物理的な状態を観測するため走査型電子顕微鏡 (日立製 S-570) を用いた。電子の加速電圧は 20 kV とした。

### 3. 実験結果および考察

インクジェット法で塗布したサンプルの光学写真を図 2 に示す。溶液は黒い色をしているため写真でも黒色となっている。濃度が小さくなるに従って色も薄くなっていることがわかる。



図2 インクジェット法によって PH500 とエタノール (40 wt. %) との混合溶液の塗布した試料の光学写真

抵抗は濃度が 100 % の試料では 1.6 MΩ であり、濃度が 66 % の試料では観測限界の 2 MΩ を超えて測定することができなかった。インクジェットで供給されるインクが 2 pl である場合基板上に付着した際に広がる直径は 60~80 μm との報告<sup>3)</sup>がある。直径を 70 μm の円形と仮定すると厚さは 0.52 μm となり、2 pl でも 3 pl でも厚さが同じであると仮定して、幅 20 mm、長さ

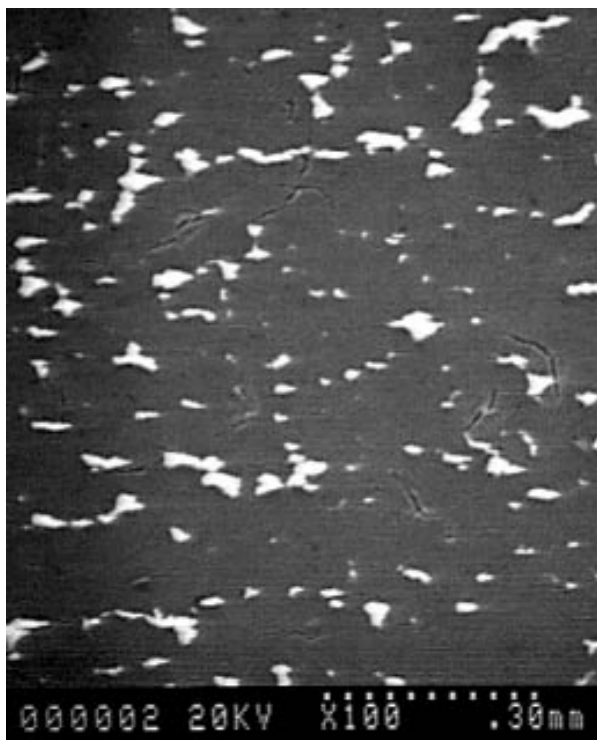


図 3 濃度 100%で塗布した顕微鏡写真 (白い部分は塗布されていないと思われる)

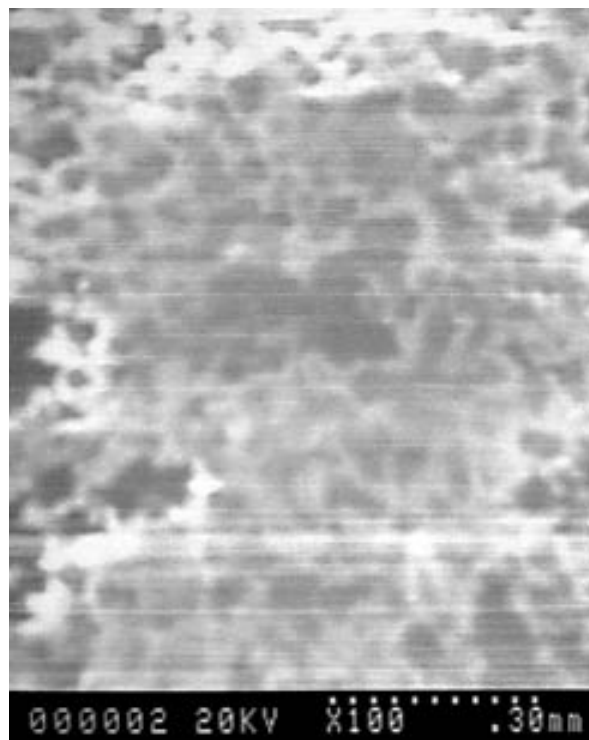


図 5 濃度 33%で塗布した顕微鏡写真

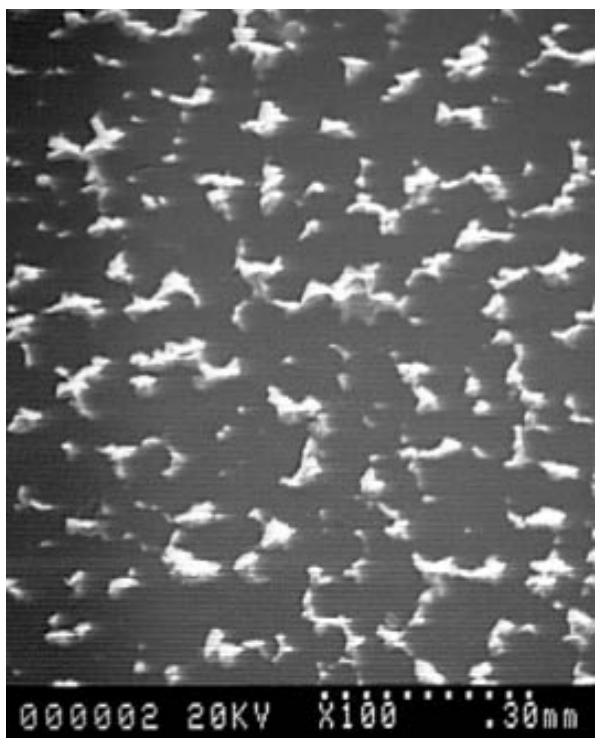


図 4 濃度 66%で塗布した顕微鏡写真

5 mm を用いて濃度 100 %の試料の抵抗率を計算すると  $333 \Omega \cdot \text{cm}$  が得られた。これは同じ溶液を同じ紙の上にバーコータで塗布した場合<sup>4)</sup>  $1.2 \Omega \cdot \text{cm}$  の 100 倍以上の値である。

表面の詳しい状態を調べるために電子顕微鏡観察を行った。濃度 100、66、33%のそれぞれについて 100 倍の顕微鏡写真を図 3、4、5 に示す。濃度 100%において最も白い部分が少ないことから黒い部分が溶液の塗布された部分で、白い部分が塗布されていない部分であると考えられる。また倍率の低い写真を見ると白い部分はプリンターヘッドのスキャンに沿って線状に並んでいた。それに対し濃度 33%ではほとんどが白い部分からなっており塗布しない紙と同じような状態となっていた。これは図 2 からわかるように塗布された溶液の量が極端に少ないことに起因していると思われる。顕微鏡写真から塗布された黒い部分にひび割れが多数見られている。これはバーコート法で成膜した時<sup>4)</sup>と同様であり、インクジェット法の場合は膜厚が薄くなるために、よりひび割れの影響が強く出て抵抗率が著しく高くなったものと考えられる。

今後の課題として同じ場所への重ね塗りによる膜質の向上と膜厚の制御が重要である。また、乾燥等によるノズルが詰まるのを防ぐためには溶液の改良も望まれる。

#### 4. さいごに

本論文では市販のプリンターを用いてインクジェット法により有機導電体の PEDOT/PSS を紙上に塗布す

ることを試みた。その結果バーコート法で塗布するのに比べ100倍程度の抵抗率 $333 \Omega \cdot \text{cm}$ を持つことがわかった。これは塗布面にひび割れが存在することに加え、膜厚が薄いことによるものと考えられる。重ね塗り等によって、より良い成膜技術の開発が望まれる。

#### 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) 森井克行、下田達也: "インクジェット成膜—微小液滴の挙動—", 表面化学, 第 24 号、90-97 頁 (2003).
- 4) 大向雅人、齋藤俊之、堤 保雄: "有機物電極のバーコート法による成膜", 明石高専研究紀要, 第 50 号、5-7 頁 (2007).