

## Column5

### 導電性高分子のインク化

薄膜太陽電池、有機 EL および有機トランジスタなどの能動的素子に用いられる導電性高分子の機能は荷電担体としてであり、その電気伝導度は半導体領域である。従ってこの場合には、導電性高分子というよりはむしろ“高分子半導体”あるいは“ $\pi$  共役系高分子”と呼ぶ方が適切と考えられる。一方、ITO の代替としての透明電極として用いられる場合には、導電性高分子はドーパ状態で金属的電気伝導度を持ったものであり、この場合には導電性高分子と呼ぶことに問題はない。しかし、ここでは両者を一括して“導電性高分子”と呼ぶこととする。

導電性高分子をインク化して印刷法でパターンを描画する場合、従来の印刷法と比較してその要求性能は多くの点で異なってくる（表）。導電性高分子のパターニングの際、目的とするデバイスの種類によって要求される解像度や線間距離は違ってくるものの、高次構造制御、膜厚の均一性および基材との密着性はいずれのデバイスであっても重要な管理項目となる。導電性高分子の電気的機能がモルフォロジーに大きく依存することは既に良く知られていることではあるが、その制御方法に関しては別の機会に論じることとし、本コラムでは膜厚の均一性に大きく関係してくるインク化について述べる。

表 従来法と導電性高分子の印刷法の比較

| 要求性能     | 従来の印刷法               | 導電性高分子の印刷法                           |
|----------|----------------------|--------------------------------------|
| ・機能      | ビジュアル                | 電子機能                                 |
| ・材料      | 顔料                   | 機能性高分子                               |
| ・解像度     | $> 20 \mu\text{m}$   | $1 \cdots 5 \cdots < 20 \mu\text{m}$ |
| ・膜厚      | $\sim 1 \mu\text{m}$ | $100 - 300 \text{ nm}$               |
| ・線間距離    | $\pm 5 \mu\text{m}$  | $1 - 5 \mu\text{m}$                  |
| ・膜厚の均一性  | 重要度が低い               | 非常に重要                                |
| ・インク組成   | 価格指向                 | 高次構造制御                               |
| ・純度      | 不要                   | 非常に重要                                |
| ・密着性     | 課題の一つ                | 主要課題                                 |
| ・クリーンルーム | 不必要                  | 必要                                   |

インクの粘度および粘性挙動は用いる印刷法に合致したものでなければならないことは当然のことであるがさらに、均一な薄膜を作るには基材に対する濡れ性がポイントとなり、濡れ性が良ければ得られる膜厚の均一性も自ずと良好となる。導電性高分子の印刷法としてインクジェット法が使用される場合が多いが、インクの基材に対する濡れ性が悪いとドーナツ状にポリマーが析出してしまういわゆるコーヒーステイン現象が起こる。この現象には溶媒の不均一な蒸発によるマランゴニ流が関係しているが、表面張力の小さい低沸点

溶媒と表面張力の大きい高沸点溶媒の混合溶媒とすることにより解決することができる<sup>1)</sup>。グラビヤ印刷などではコーヒーステイン現象は起こらないものの、溶媒の種類を選択することにより基材への濡れ性を改善し、膜厚の均一性および基材への密着性の向上を図ることができる。その際にどのような種類の溶媒を選択すべきかの指針を与える手法に **Wetting Envelope** 法がある。

**Wetting Envelope** とは基材およびインクそれぞれの表面張力の分散成分（非極性成分）と極性成分との関係を示したもので式(4)で与えられる。基材の分散成分および極性成分は予め測定により求めることができるので既知となり、式(4)はインクの分散成分と極性成分の関係を示した式(5)に書き換えられる。なお、式(4)は Young の式(1)および Fowkes の式(2)より以下のようにして求めることができる。

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad \dots \dots \dots (1) \quad \text{Young の式}$$

$\gamma_S$  : 固体表面張力

$\gamma_{SL}$  : 固液界面張力

$\gamma_L$  : 液体表面張力

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad \dots \dots \dots (2) \quad \text{Fowkes の式}$$

$\gamma^d$  : 分散項（非極性成分）

$\gamma^p$  : 極性項（水素結合項も含む）

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad \dots \dots \dots (3)$$

$\cos \theta = 1$  とし、式(1), (2)及び(3)より、

$$\gamma_L^d + \gamma_L^p - \sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - \sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} = 0 \quad \dots \dots \dots (4)$$

$\gamma_S^d (=a^2)$  及び  $\gamma_S^p (=b^2)$  は予め測定により求められるので既知となり、式(4)は次のようになる。

$$\gamma_L^d + \gamma_L^p - a\sqrt{\gamma_L^d} - b\sqrt{\gamma_L^p} = 0 \quad \dots \dots \dots (5)$$

ここで、 $\gamma_S^d$  および  $\gamma_S^p$  はそれぞれ基材の表面張力の分散成分（非極性成分）と極性成分、 $\gamma_L^d$  および  $\gamma_L^p$  はそれぞれインクの表面張力の分散成分と極性成分を表す。

次にこの **Wetting Envelope** 法を PEDOT/PSS のグラビヤ印刷に適用した例を取り上げて具体的に説明する<sup>2)</sup>。この例では、基材として PET/ITO フィルムを使用し、その ITO 表面のプラズマ処理条件を変えてある。プラズマ処理した ITO と未処理のものそれぞれの表面張力の分散成分と極性成分を予め測定し、それぞれの値を式(5)の  $a$  および  $b$  に代入して

インクの分散成分と極性成分の関係を表したものが図の曲線である。基材との濡れを良くするにはインクの分散成分と極性成分のいずれもがこの曲線の内側にくるように溶媒を選択する必要がある。例えば、図の **A** 点のインクはプラズマ処理して基材表面の親水性を上げ表面張力を高めたものでも濡れ性が悪く、グラビヤ印刷して得られる **PEDOT/PSS** 膜の均一性は悪い。一方、曲線の最も内側にある **I** 点のインクはプラズマの未処理の表面が疎水性に基材であっても濡れが良好で均一な膜厚の塗膜をうることができる。

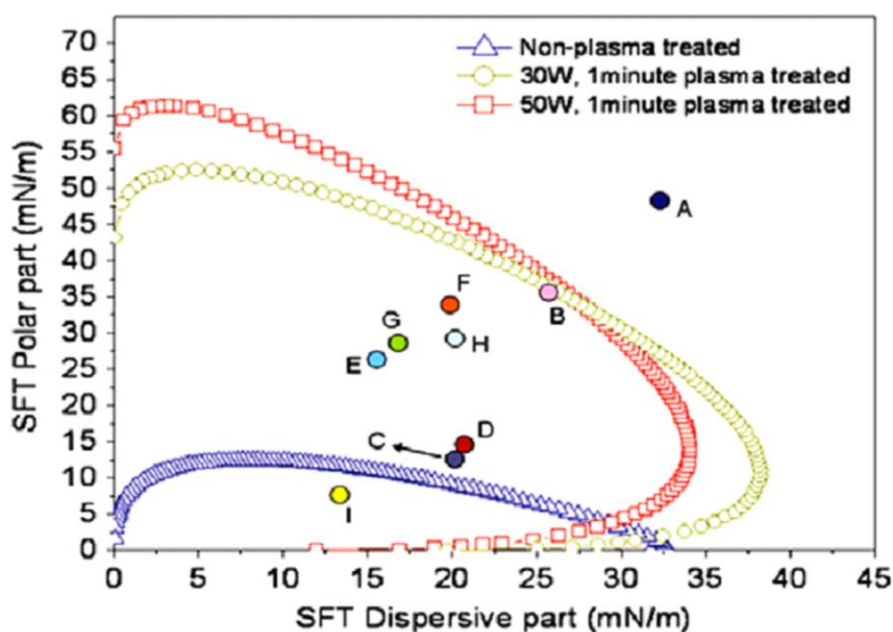


図 Wetting Envelope : プラズマ処理 ITO 基材への PEDOT/PSS の各種混合溶媒系の濡れ性、横軸は混合溶媒系の分散成分、縦軸は極性成分を表す。

< 文献 >

- 1) J. A. Lim et al., *Adv. Funct. Mater.*, 2008, 18, 229
- 2) D-H. Chung et al., *Organic Electronics*, 2010, 11, 1088

以上

HP のトップへ : <http://www5d.biglobe.ne.jp/~hightech/>