

2022年度 新産業創出研究会「研究成果報告書」

「オールプリントドエレクトロニクス実現のための高性能電極形成技術の開発」

[津山工業高等専門学校 ・ 教授] [香取 重尊]

1. はじめに

プリントドエレクトロニクスは印刷技術を用いてディスプレイや電子回路などを作製する技術であり、次世代の電子デバイスの製造技術として注目されている。近年では製造工程の一部に印刷技術を取り入れたプロセスが実用されつつあるが、複雑な構成部品と構造を持つ電子デバイスの全てを印刷技術のみで製造することは難しく、“オールプリントドエレクトロニクス”は実現されていない。

本研究では薄膜プロセス技術として超音波によって原料溶液を霧状にして吹き付けて成膜を行うミストデポジション法を用い、オールプリントドエレクトロニクスを実現するための高性能電極材料及び有機半導体材料を用いた発光素子及びトランジスタなどの要素技術の開発を行なった。

2. 概要

電子デバイスを印刷技術のみを用いて作製するオールプリントドエレクトロニクスを実現するためには、材料開発と共に高度な物質制御が可能な薄膜形成技術が求められる。現在検討されているプリントドエレクトロニクスでは電極や配線などの電子デバイスの構成部品の一部に印刷技術が使われ製造されている。一方、“オールプリントドエレクトロニクス”を実現するためには有機半導体材料を用いて非真空下で電子デバイスを製造する技術の開発が不可欠である。このような視点からインクジェット法による製造方法が検討されているが、印刷技術のみで作製した有機 EL や有機トランジスタは耐久性やデバイス特性に課題があり、実用には至っていない。

超音波によって原料溶液を霧状にして吹き付けて薄膜を作製するミスト CVD 法・ミストデポジション法では、有機材料、無機材料を問わず、多種多様な材料を薄膜化することができ、かつ結晶成長や多層膜の形成が可能であることから幅広い応用が可能であるため、オールプリントドエレクトロニクスを実現できる製造技術として大きな可能性を有している。図1にミストデポジション法の概略を示す。図中の左部分は超音波によって原料溶液を霧状にする霧化領域であり、霧状になった原料溶液はチューブ内を移動して吹き付けるための金型に搬送され、金型先端のノズル部分より霧が放出されて、薄膜が形成される。

本研究では特に、電子デバイスに欠かすことのできない電極に着目し、ミストデポジション法による高性能電極形成技術の開発と、プリントドエレクトロニクスで求められる発光素子やその駆動に用いられる有機トランジスタの作製を検討した。電極材料の開発は共同研究企業である(株)フェクト社が行い、津山高専では作製した材料を用いて成膜及び導電性の評価を行った。

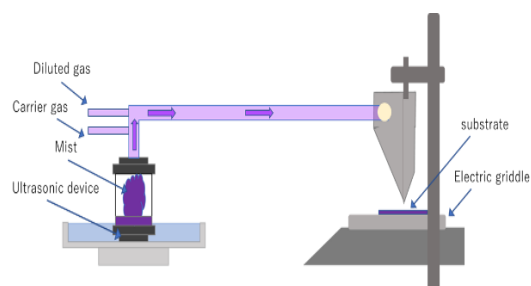


図1 ミストデポジション法の概略

3. 研究成果および今後の課題

【研究課題①】ミストデポジション法に適した銀ナノ粒子溶液の開発

プリントドエレクトロニクスに使用できる電極材料として、銀ナノ粒子分散液の開発を行った。共同研究企業である(株)フェクト社はコーティング・ファインケミカル事業として、銀を原料とした機能性塗料の開発に成功し、金属ナノ粒子の作製に関して高い技術を有している。「GLANZCOAT(グランツコート)」は

同社が商品化した金属ナノ粒子を用いた特殊塗料で塗布された表面は優れた意匠性を示し、幅広い用途で用いられている。しかしながら、塗布面は金属光沢を有するものの電気を流さず絶縁性を示す。一般的な塗料としては何の問題もないが、電子デバイスの電極材料として用いることはできない。そこで本研究では、グラフトコート層をベース材料とし、その合成技術を発展させ導電性を付与した新しい銀ナノ粒子分散液の開発を行った。材料開発に際し、銀ナノ粒子の作製条件を種々変化させて検討を行った。作製した銀ナノ粒子の中でも、特に導電性に優れた溶液を用いてミストデポジション法により、ガラス基板上に成膜を行った。なお成膜条件として基板温度を210～230℃の範囲で変化させた。得られた銀薄膜に対して4端子法による抵抗率の測定を実施し、導電性の評価を行った。

ガラス基板上に形成した銀薄膜の抵抗率は 2.47×10^{-6} [$\Omega \cdot \text{cm}$] であった。この値は、スパッタリング法でガラス基板上に形成した薄膜よりも1桁小さな抵抗率を有することが明らかとなった。

・今後の課題

電極材料として高い導電性を示す銀ナノ粒子の開発に成功し、さらにミストデポジション法により均一な薄膜が得られることが示された。今後は金属の種類を変えて、電極材料の種類を増やすとともに、微細パターニングを行った電極を形成して、発光素子やトランジスタなどを作製する。

【研究課題②】高輝度発光有機 EL の開発

②-1ホール輸送層の最適化

ミストデポジション法により高輝度発光を示す有機 EL を実現するため、ホール輸送層の最適化を検討した。ホール輸送層には導電性高分子材料である PEDOT:PSS を用いた。また、成膜条件の最適化を行う手法として、成膜後の薄膜の表面粗さ制御を検討した。一般に PEDOT:PSS の溶媒には水が用いられているが、単一溶媒の材料をミストデポジション法で成膜すると、溶液の蒸発痕が形成され、膜質とともに電気特性が低下することが分かっている。そこで沸点の異なる溶液を加え、溶媒の蒸発速度の制御を行い、薄膜の表面粗さの制御を行った。なお添加する溶媒としてはアルコール系の有機溶媒を用いた。成膜条件を種々変化させて成膜を行い、得られた薄膜を原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察した。その結果、単一溶媒に比べ、混合溶媒を用いることで表面粗さは約 70～80%低減できることが明らかとなった。

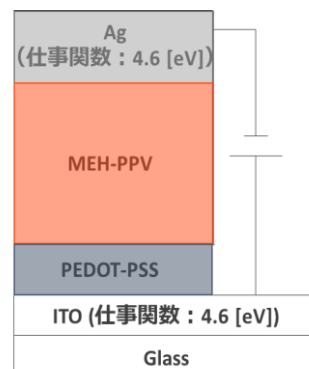


図2 有機 EL の素子構造

②-2発光層へのドーピング技術の開発

ミストデポジション法による有機 EL の作製では、薄膜の表面粗さや結晶性などの影響によって十分な発光特性が得られないことが分かっている。そこで、発光特性を改善するため発光層に π 共役系の有機材料をドーピング材として使用することを検討した。発光層 (MEH-PPV) に 0.5%～3.0%の π 共役系の有機材料を加え、課題②-1 で検討した表面粗さを低減させることのできた成膜条件により、ホール輸送層を形成し、その上に発光層を成膜し、最後に銀電極をスパッタリング法で作製して、有機 EL 素子を得た。図2に作製した有機 EL の積層構造を示す。得られた有機 EL 素子の発光特性と電流電圧特性の測定を行った。図3にドーピング量と照度の関係を示す。ドーピング量が増加すると、電流値は大きくなり、電圧に対して線形の特性を示した。また、ドーピング量が1%の時、最も高い照度で発光することが明らかとなった。

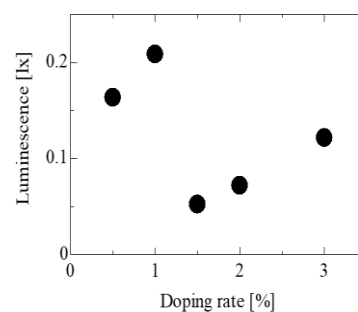


図3 発光照度とドーピング量の関係

・今後の課題

ミストデポジション法により、非真空下で高分子有機 EL の発光を確認することができた。また、さらに高輝度で長時間発光が得られるような成膜条件の探索を行う。

【研究課題③】 駆動 TFT（薄膜トランジスタ）の作製

有機半導体材料の中でもフラーレン（C60）は n 型特性を示す材料として知られている。3 次元の π 共役系を持つ特殊な分子構造により高い耐久性と安定性を示し、さらに優れた電気特性を持つことが知られている。また、溶液に溶け難い性質を有するため、薄膜を得るためには真空蒸着法か可溶性の官能基を導入した誘導体が検討されている。我々はフラーレンが低い濃度であれば、ある種の有機溶媒に溶けることを見出し、ミストデポジション法によって薄膜化できることを示してきた。本研究では特に、フラーレンの結晶制御とトランジスタ特性の検討を行った。

チャンネル長が $20\ \mu\text{m}$ の楕円電極（Au）をシリコン基板上に形成し、その上にミストデポジション法でフラーレン結晶の作製を行った。フラーレンの結晶を作製する方法としては液-液界面で析出させる（LLIP 法: liquid-liquid interfacial precipitation method）方法が知られている。しかしながらこの手法では結晶の作製に時間がかかり、さらに液体中から微小な結晶を取り出すことは非常に難しく、電子デバイスのプロセスとしては適していない。そこで短時間で電極上に直接結晶を形成できる手法が求められている。我々はミストデポジション法によって電極上にフラーレン結晶が形成できることが確認しており、本研究では特に結晶の大きさに着目し、その制御を検討した。図 4 に電極上に形成したフラーレン結晶の様子を示す。長さ $20\ \mu\text{m}$ 程度の結晶が電極上に分散して形成されていることが確認できた。また、得られた電極上の結晶に対し、電流-電圧特性の測定を行ったところ、ゲート電圧の増加に伴い、ドレイン電流が増加する典型的なトランジスタ特性を確認することができた。

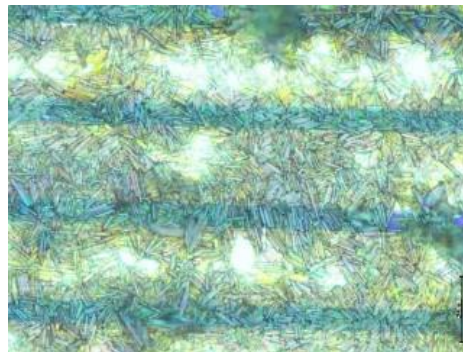


図 4 電極上に形成したフラーレン結晶

・今後の課題

ミストデポジション法によりフラーレン結晶を短時間で作製することができ、結晶の長さの制御が可能であった。また、ゲート電圧に対してドレイン電流が増加する典型的なトランジスタ特性を確認することができたが、駆動電圧が高く移動度も小さかったため、今後は結晶の大きさだけでなく電流-電圧特性の改善を行う。

4. おわりに

本研究では“オールプリントドエレクトロニクス”を実現するための技術として、ミストデポジション法を用いた高性能電極材料の開発と、高分子有機 EL 素子の発光特性の改善、フラーレンの結晶制御および薄膜トランジスタの特性評価などを検討した。

高性能電極材料の開発では、従来は絶縁性を示していた金属ナノ粒子の特性を劇的に変えることができ、塗布用電極材料として優れた材料の開発に成功した。また、得られた材料をミストデポジション法で成膜したところ、非真空プロセスで高性能な電極を形成できることを示すことができた。また、有機 EL 及び

有機トランジスタの開発では、従来よりも高度な薄膜の表面粗さ制御と結晶制御を達成し、さらに発光特性の改善を得ることができた。本研究で得られた知見は、ミストデポジション法によるオールプリントドエレクトロニクスの可能性を示唆するものである。

5. 本研究の今後の計画

オールプリントドエレクトロニクスを実現するためには、多くの課題解決する必要がある。本研究の今後の計画として以下の課題解決を行う。

■高性能電極材料の開発

ミストデポジション法により塗布が可能な金属材料の種類を増やす

■有機 EL の発光特性の改善

ドーピング材料の探索、ミストデポジション法に適した発光材料の探索

■有機薄膜トランジスタの高性能化

ミストデポジション法で成膜制御が可能な p 型及び n 型材料の探索、駆動電圧の低電圧化、高移動度材料の探索

6. その他

(1) 出願特許(タイトル・出願番号・発明者・特許権者など)

(2) 投稿論文(タイトル・学会名等)

(3) 本研究会の参加企業・団体名
株式会社フェクト



この報告書は、競輪の補助により作成しました。

<https://jka-cycle.jp>