

グリーンで高スループットな新電子写真技術による フレキシブルシートデバイス作製法の開発

Green and High Throughput Fabrication of Flexible Sheet Devices
by Electrophotographic Method

H26助自34

代表研究者 酒 井 正 俊 千葉大学 大学院工学研究科 電気電子系コース 准教授
Masatoshi Sakai Associate Professor, Electrical and Electronic Engineering,
Graduate School of Engineering, Chiba University

Recent years, printing processes are extensively developed for the industrial fabrication of flexible electronics using high-throughput roll-to-roll schemes. However, conventional printing processes must use inks including toxic solvents. Toxic solvents and their vapor evaporated during drying the ink have high environmental load and also result in additional industrial cost for solvent recovery and neutralization. For example, volatile organic compound (VOC) problem around large city is not resolved for a long time. VOC problem is hard to resolve because each origin of VOC emission is very small plant, factory, printing office, or construction site and so on, and is dispersed. However, the sum of them are not negligible for atmosphere around the cities because VOC causes photochemical smog.

In this research work, we presented a solvent-free printing that uses solvent-free patterning of organic toner and subsequent solvent-free direct melting of organic semiconductor toner by thermal lamination or ultrasonic welding for the continuous fabrication of organic field-effect transistors, which is expected to be applicable to industrial roll-to-roll processes and provide high throughput production.

By using our organic semiconductor toner, we carried out the patterning of the organic toner on flexible film substrates by transferring electrically charged organic semiconductor toner particles by application of static electric field, and made thin film of organic semiconductor by the thermal laminator. Present maximum field effect carrier mobility is $0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, and we have confirmed that the transistor is stable under inward and outward bending, and during repetitious bending under the bending radius of 1 mm for 10,000 times. Thin film fabrication by ultrasonic welding is also developed by this research work. Although ultrasonic welding is supposed as an intermittent process, we produced cylindrical heat stage for the continuous ultrasonic welding, which will lead to application of Roll-to-Roll ultrasonic welding.

研究目的

現在の有機エレクトロニクスでは、プラスチックシート上に印刷技術を用いて、大面積・

高スループットにフレキシブルエレクトロニクスデバイスを生産する研究がおこなわれており、プリントエレクトロニクスとも呼ばれる。プリントエレクトロニクスにおいては、有

機半導体材料をインク化する必要があるが、インク化には特殊な有機溶媒が必要とされる場合が多く、そのような有機溶媒は多くの場合に毒性があるため、環境への負荷が懸念される。環境負荷の大きな製法は、将来の技術として受け入れられ難い。このような弊害を招くことなくプリンテッドエレクトロニクスデバイスを生産するプロセスとして、私たちはこれまで有機半導体の固体粉末を直接的に融解して薄膜トランジスタを作製する技術を研究してきた。我々の方式では有機溶媒を使用することなく高スループットな印刷が可能となる。また、プリンテッドエレクトロニクスにおいてしばしば問題となる製膜の不均一性(俗にコーヒーリング効果とも呼ばれる)が発生しないだけでなく、大面積の薄板状結晶が得られる。

この方式の課題は、(1)半導体材料のパターニングと(2)プロセスの低温化であった。これらを達成することによって、有機半導体の微細パターニングを行い、かつ、より耐熱性の低いプラスチックフィルムを基板として使用できるようになるため、素材選択の自由度が格段に向上する。本研究では、(1)ゼログラフィ技術による有機半導体粉末のパターニングを検討するため、粉碎、帯電、転写の各プロセスの条件を最適化した。また、(2)プロセスの低温化に対しては、超音波溶融技術を適用した。

本研究は、人間の日常生活に溶け込むことが期待されているフレキシブルエレクトロニクスデバイスを、低エネルギーコストで、しかも有機溶媒の排出がないプロセスによって作製することを目指した。長期的には、人間の生活にあふれるあらゆるプラスチック製品にエレクトロニクスを組み込むことによって、人間の生活にこれまでよりも密接かつ遍在的にエレクトロニクスが浸透した、高度に電子化された社会の実現が期待される。

概 要

本研究では、これまでプリンテッドエレクトロニクスにおいて考慮されてこなかったトナー型の印刷方式をとりこむことによって、有機半導体のパターニング(回路描画)を目指し、その有効性を実証した。また、パターニングされた有機半導体を薄膜化する新しい技術として超音波溶融によるプロセスの低温化および連続化を目指した研究を行った。トナー型のパターニングも超音波溶融も熱ラミネート法も、すべて有機半導体材料のインク化を経由することなく薄膜デバイスを作製することができるグリーンテクノロジーであり、これまで世界的にインクジェット一色であったプリンテッドエレクトロニクス製造プロセスの研究に一石を投じた。

本研究を通じて達成したような、溶媒フリー印刷を目指した汎用の印刷機は世の中に存在しなかったため、全くのゼロから研究・製作をスタートさせた。インクではなくトナーを用いる印刷装置として、レーザープリンターや複写機がある。これらの機器はゼログラフィ技術(電子写真技術とも呼ばれる)をベースに作られており、現在のオフィス環境に欠かせないものであるが、プリオンテッドエレクトロニクスの方式として採用されたケースは今までになかった。ゼログラフィ印刷は、印刷物の印刷や複写を目的とする分には十分な精細度が既に達成されているが、プリンテッドエレクトロニクスに適用することを考慮するとまだまだ高精細をめざしていかなければならない。先行するインクジェット技術は様々なプロジェクトにより開発が行われてきたせいで、スーパーインクジェットという、1フェムトリットルのインク滴(直径 $\sim 1\mu\text{m}$)を吐出することができるものが実現している。私たちが推進するゼログラフィ・トナーマーキングにおいても、トナーの平均粒

径をより微細化し、粒径分布を狭小化する余地はあるので、スーパーインクジェットに匹敵する精細度を今後実現していきたい。

有機半導体のトナー型パターンニングの実証により、パターンニングから製膜まで一貫して無溶媒で行うことができるようになり、無溶媒乾式印刷は一応の完成をみた。本研究で実証したトナー型パターンニングと熱ラミネートを組み合わせた方式は、まさにレーザープリンタや複写機の中で行われていることと同じである。そのため、この技術は、レーザープリンタでフレキシブル有機半導体デバイスを印刷することが原理的に可能であることを示している。3Dプリンタの登場がプロトタイピングの世界を一変させたのと同様に、レーザープリンタに電子データを送信するだけでフレキシブルデバイスが印刷できるようになることが、我々の思い描く将来像である。

一方、超音波溶融に関しては、プロセス温度の低温化とロールトゥロール化のための連続製膜をめざした研究を行った。有機半導体の融点が基板の耐熱温度を上回る条件での製膜は、本来は不可能なことである。このような条件下では、有機半導体が融解する前に基板がダメージを負ってしまうためである。ところが、超音波溶融においては、材料全体ではなく、材料同士が触れ合う接触界面部分だけの温度を瞬間的に上昇させることができるため、基板に損傷を与えることなく、有機半導体だけを溶融・薄膜化することができると期待された。実際に得られた結果として、耐熱温度110℃のPETフィルムを基板として、融点126℃のC₈-BTBTを薄膜化し、トランジスタ動作を実証することができた。今後はさらに低耐熱ながら産業界で広く使われているPVCなどのフィルムを基板として、プロセスをさらに低温化していく計画である。

最後に、超音波溶融は断続的に超音波を印加することを想定されている方法であり、工場のラインにおいてベルトコンベア上でプラスチック製品を量産するような場合であっても、超音波の印加を行う間はベルトコンベアを一時的に止める形で使われている。しかし、この方式では、プリントエレクトロニクスが目指すロールトゥロールへの適用に制限がかかる。このことから、超音波を連続的に印加するための方法を考案し、その試験機を製作した。研究期間終了時点でベース昇温機構を調整中であり、連続的な製膜はこれからであるが、超音波を印加した場合にイレギュラーな振動が発生することなく、円筒軸を均一な速度で回転させることができているので、近いうちに連続製膜の実現が見込まれる。

－以下割愛－