

特集

プリンタブルエレクトロニクス

導電パターン形成や電子デバイスの製造が今大きく変わろうとしている。従来のスクリーン印刷技術を発展させた様々な製造技術が進み、大量生産に適した印刷技術を利用した「プリンタブルエレクトロニクス」あるいは「フレキシブルエレクトロニクス」と呼ばれる分野が大きく成長しつつある。しかし、そこにはまだ製造プロセスとして更なる技術発展が望まれ、将来日本が世界をリードするものづくり分野として成長していくためにも、化学工学の貢献が強く期待される有望な分野といえる。本特集では、当該分野の全体像が見えるように要素技術から応用研究に関する最新の研究動向を紹介する。

(編集担当：小野 努)†

フレキシブルエレクトロニクス(FE)における製造プロセスの現状

淵上 修三

1. フレキシブル・エレクトロニクスビジネスの拡がり

フレキシブル・エレクトロニクス、プリントド・エレクトロニクス、その両者を組み合わせてフレキシブル・プリントド・エレクトロニクス、あるいはプリンタブル・エレクトロニクスと呼ばれる分野はここ十年ほどの間に急激に関心が高まってきている。その理由の一つは薄く、軽く、柔軟な上に、低コストであるエレクトロニクス製品が開発から製造段階に入ってきたことにある。この分野のロードマップを定期的に発表している Organic Electronics Association (OE-A) の2013年の報告¹⁾によれば世界規模での販売額がすでに1000億円を超えており、10年後、2024年には15兆円を超えると予想している(図1)。

この報告では応用先を光電池、フレキシブルディスプレイ、OLED照明、電子部品、インテグレートドスマートシステムの5つの分野の次の8年程でどの程度開発が進む

のか予想していて興味深い(図2)。自動車やヘルスケアといった視点から見てもFEの導入が上述の5つの分野をカバーしながら急速に拡大していると報告されている。

有機材料を中心に、一部の無機材料やカーボンナノチューブ、ナノワイヤーを含めた材料技術開発が急速に進んでいる。またポリエステルグレードのPETやPENを中心にしたフレキシブル支持材料の開発はポリカーボネート等の他のポリマーフィルム、紙、繊維材などへの広がりを見せている。ところで薄膜パターンを、大面積で高速で作ることにより低コストを実現するには、製造プロセス技術だけでは困難であり、材料開発と連携して開発を進める必要がある。この点に関しては特に化学工学技術者の材料技術者との連携による緊密で迅速な研究開発が鍵になる。

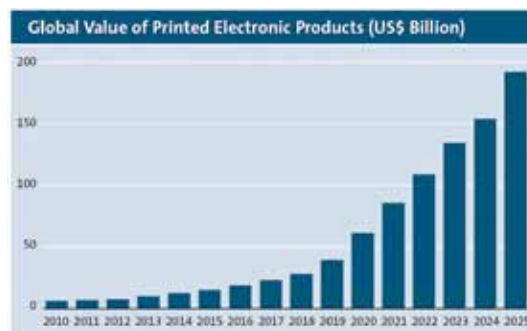


図1 プリントド・エレクトロニクス世界市場規模(US \$ Billion)¹⁾



Current Status of Manufacturing Process in Flexible Electronics

Shuzo FUCHIGAMI

1966年 東京工業大学・化学工学科卒業

現在 ミネソタ大学・化学工学/材料科学

科 IPrime フェロー

精密塗布技術コンサルタント

連絡先：2577 Horseshoe Lane, Woodbury, MN 55125, USA

E-mail shuzo.fuchigami@gmail.com

2014年7月4日受理

† Ono, T.

平成25、26年度化工誌編集委員(11号主査)
岡山大学大学院自然科学研究科化学生命工学専攻

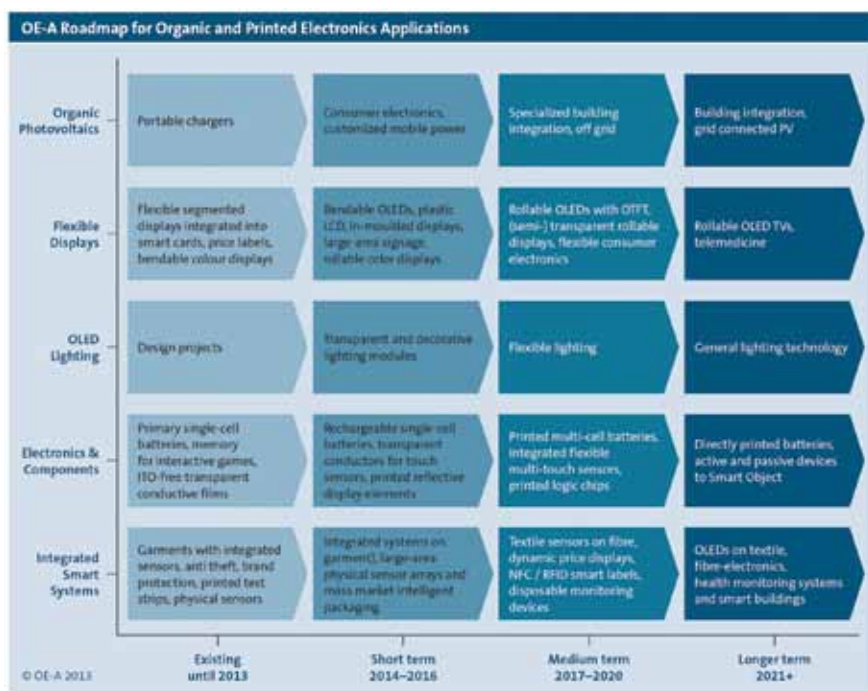


図2 マーケットごとの将来開発予測を伴ったOE-Aによるロードマップ¹⁾

2. FE 製造プロセス技術の重要性

印刷プロセス技術の基礎の部分は塗布プロセス技術のそれと同じであり、「固体(支持材料)上の気体(多くの場合空気)を高速で液体(インクあるいは塗布液)に置き換えるプロセス」と定義することができる。

FE 製品と塗布製品を比較すると両製品とも多機能を発現させるためにフレキシブルな支持材料の上に多層構造の機能材料が印刷あるいは塗布されていることが多い。塗布製品の場合は多層同時の高速塗布により製造コストを大幅に低減する技術が感光材料の分野で確立しているが、FE 製品の場合は高速化は可能であっても、複雑でしかも微細なパターンを作りながら多層同時を実現することは今のところ非常に難しく大きな課題である。

2006年に Kahn がFE 製造に応用可能な印刷プロセスの特

徴を比較したものがあがるが、極めて微細なパターンを維持しながら高速製造できる印刷技術はその時点ではまだ開発されていなかった(表1)²⁾。物理的マスターを必要とするアナログ方式、物理的マスターを必要としないデジタル方式の二つの方式がある。この表を基に印刷方式により到達できる解像度を横軸に生産性を縦軸にして各々の印刷技術の領域を示したものが図3である。この図の左上部に位置する印刷技術が精密FE 製品を低コストで製造するためには必要となる。2013年時点での技術開発状況を反映させ再度領域を示したのが図4である。図3, 図4を比較してみると10 μm以下の解像度を持ち1 m²/secの生産速度を達成できる技術は未だ開発されていない。この分野の近い将来の技術開発が強く望まれる。

Krebsらによって印刷と塗布技術の組み合わせにより、具体的に高分子太陽電池のいわゆる Roll-to-Roll プロセスが報告されている³⁾。Silver-Grid/PEDOT : PSS/ZnO/

表1 印刷方式とそのパラメーター比較²⁾

	物理マスター(アナログ)						非物理マスター(デジタル)	
	リリース				非リリース			
	積み上げ法		掘り下げ法				オフセットリソグラフィ	スクリーン
平面精度(μm)	75	0.03	75	20	10-50	30	20-50	5
インク厚み(μm)	3-8	Mono-layer	2-5	4-6	<2.5	100	~0.1	<1
インク粘度(mPas)	50-500		50-200	>50	20,000-100,000	500-50,000	<20	N/A
生産速度(m ² /sec)	10	1.E-05	60	0.1	20	<10	0.01	0.002

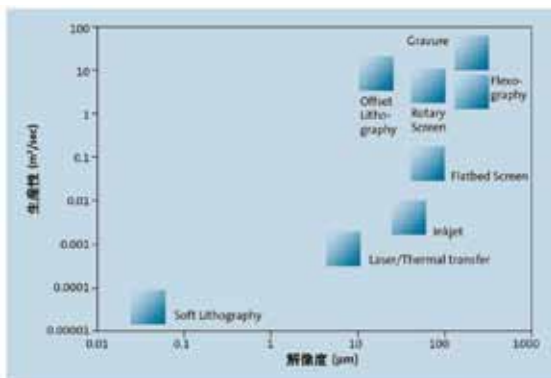


図3 印刷方式の解像度と生産性 (2006)²⁾

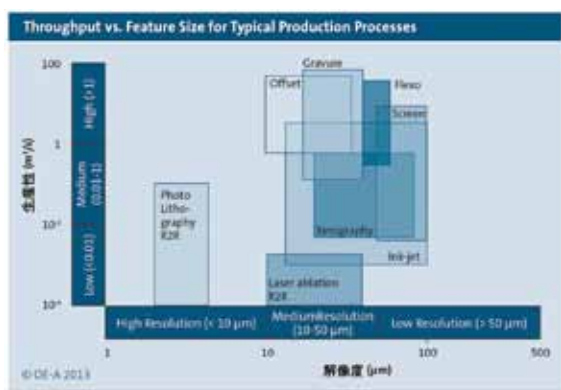


図4 印刷方式の解像度と生産性 (2013)¹⁾



図5 R2R全体プロセス(F:フレキシ印刷機, GL:ガイドライン検出器, SD:スロットダイ塗布機, C:ストロボカメラ, D:乾燥機, RSP:ロータリースクリーン印刷機, IJ:インクジェットバーコード印刷機)³⁾

P3HTPCBM/PEDOT:PSS/Silver-Gridの6層を重ねたもので詳細は次のとおりである。プロセスラインは図5に示すように幾つかの必要なプロセスユニットが組み込まれたものであり、各層の印刷/塗布プロセスは図6および図7で示されている。フレキシ法による1層目のSilver-Gridとロータリースクリーン法による2層目のPEDOT:PSS印刷は同一ライン上で逐次におこなわれ(図6)、3層目のZnOと4層目のP3HTPCBMはスロットダイ方式により同一ライン上逐次塗布され、この時のライン速度は10 m/minである(図7)。5層目ホールコレクション層と6層目の櫛形Silver-Grid層は再びロータリースクリーン印刷によりライン速度2 m/minで処理された。具体的プロセスが報告されていて興味深い(図7)。

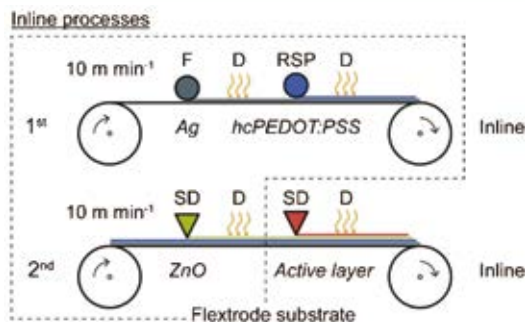


図6 1層目および2層目Roll-to-Rollプロセス³⁾

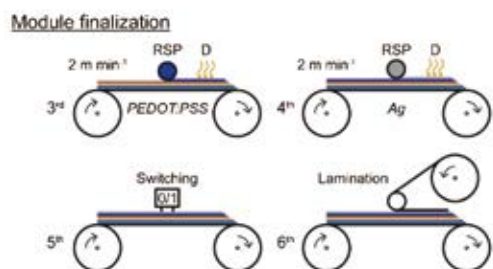


図7 3, 4, 5, 6層目のモジュール化プロセス³⁾

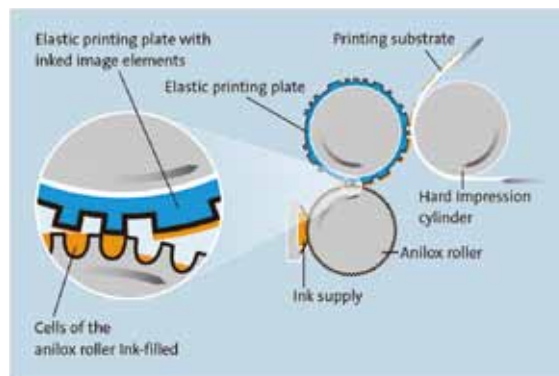


図8 フレキシ印刷プロセスの原理図²⁾

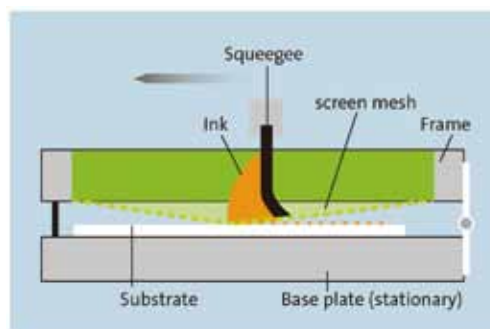


図9 スクリーン印刷プロセスの原理図²⁾

ここで使われているフレキシとスクリーン印刷の原理図を図8, 図9に示す。ロータリースクリーン印刷はこの板状のスクリーンを回転するスリンドラムにしたもので連続的に印刷できる。

3. プロセス技術の課題

FE製造プロセス技術全体を考えると、調液、特に粒子、

微粒子の分散調液を含め、印刷・塗布、乾燥・硬化、フレキシブルな支持材料のウェブハンドリングなどのプロセスがあるが各々が複雑に絡みあっており、プロセスの変更が他のプロセスに重要な影響を与える可能性があるので注意する必要がある。勿論インク処方の影響が最も大きいのでプロセス技術者の材料技術者との連携は不可欠である。

以下にプロセスごとにいくつかの課題を挙げる。

分散プロセスは最も材料技術者との連携が重要であり、ナノ粒子も含めた粒子分散方法の選択は、分散性、分散液のせん断速度依存性、長時間安定性などを勘案しながら決める必要がある。最近では乾燥負荷を減らすために固形分濃度を上げるといわれる Shear Thickening が起こることが知られており⁴⁾、これが後のプロセスに大きな影響を与えることがあるので注意すべきである。

また調液プロセスでは均一であった分散液が印刷・塗布および乾燥プロセスでその操作によって均一分散状態でなくなることもあるので後プロセスの技術者との連携も不可欠である。

次に印刷・塗布プロセスであるが、先にも述べたように極めて微細なパターンを維持しながら高速製造できる印刷又は塗布技術、あるいはその組み合わせ技術が必要である。デジタル方式の通常のインクジェット印刷や、エアロゾルジェット印刷を使っても 10 μm から数十 μm のかなりの微細なパターンが作れるし、最近開発されたスーパーインクジェット印刷では数 μm のパターンが作れ、しかも高粘度インクも扱えるといわれている⁵⁾。然しながら多数のヘッドを使っても生産速度を上げるのは難しく大きな課題である。高付加価値の製品づくりで生産速度が低くても採算が合う場合は適当なプロセスであろう。

複雑でしかも微細なパターンの印刷・塗布プロセスで注目すべき技術は、支持材料に表面エネルギーの異なるパターンをつくり、インクジェットあるいはスロットダイ塗布方式を使ってインクを塗布し、表面エネルギー差を利用したインクパターンを形成する方法である⁶⁾。特に微細な表面エネルギーパターンを作るのに、UV硬化樹脂を使い、パターンマスクによりUV光が照射された部分の表面エネルギーを変えるとというのが興味深い^{7,8)}。全ての層をこの手段で完成できるかが課題であるが層の少ない製品製造の場合は有力な手法であろう。

印刷・塗布プロセス分野では新しい試みもいくつか出てきている。たとえばMEMSを使ってマイクロ塗布ヘッドをつくり、それを多数並べることによりユニークなパターン塗布を可能にする試み⁹⁾、あるいは予め微細なチャンネルを作っておき、そこに毛細管力を利用して必要なインクを流し込む⁷⁾、二種類のインクを二つのインクジェットヘッドから噴出させ化学反応を起こさせることにより必要

な材料を反応により確保する¹⁰⁾、又静電力を利用したパターン塗布の基礎研究などもある¹¹⁾。

特にアスペクト比が大きいパターンを印刷・塗布で作ることは頭端部が流れにより崩れるため困難を伴うが、これは乾燥・硬化プロセスによりある程度崩れを防ぐことができるので、プロセス間の連携が必要である。

乾燥・硬化プロセスは、2次元で取り扱える通常の塗布・乾燥と異なり、端部の乾燥への寄与が大きいただけに3次元で扱わなくてはならないこと、その中でパターンインクの微細構造制御をしなくてはならないこと、特に粒子を含む系の粒子の偏在を含む微細構造の制御は大きな課題である。一般の塗布操作における乾燥要因の欠陥の解析やメカニズムの究明が進んでおり、それらの知見がFE製造の乾燥・硬化プロセスにも適用できるはずである。

支持体ウェブハンドリングで特に重要なのは精密な位置決め技術の確立である。化学の力を使った表面エネルギー利用のパターニングは高い位置決め要求精度をある程度緩和することができる。ウェブハンドリング技術による機械的方法と化学的方法は製品製造の要求によっても決められることであるが、両者の組み合わせも重要であろう。

4. 将来展望

将来的にこの分野のビジネスの急速な拡大を考えると技術開発の重要性は高まるのは間違いないだろう。材料技術開発とプロセス技術開発が足並みをそろえる必要があり、両者の連携がさらに不可欠且つ重要になる。

製造プロセス技術上最大の課題が高い解像度を維持したまま生産速度を上げることができる技術の開発であり、将来的に応用製品として挙げられているものが早い時期に市場に出せるかどうかはこの開発の速度による。比較的単純なFE製品、たとえばRFIDなどはすでに紙支持体への印刷によることも含めて大量生産の段階に入っているが微細な、しかも複雑なパターンが要求される製品の大幅・高速製造プロセス技術開発はこれからであり学界、産業界の連携による研究開発は更に重要性を増すだろう。

参考文献

- 1) Hecker, K. ed. : OE-A Organic and Printed Electronics 5th ed., VDMA, Frankfurt am Main, Germany (2013)
- 2) Hecker, K. ed. : OE-A Organic Electronics 1st ed., VDMA, Frankfurt am Main, Germany (2006)
- 3) Krebs, F. C. et al. : *Energy Technology*, 1 (1), 102-107 (2013)
- 4) Wagner, N. J. et al. : *Physics Today*, 62 (10), 27-32 (2009)
- 5) 鎌田俊英: プリントドエレクトロニクスにおける材料プロセス基盤技術 第2回日本写真学会アンビエント技術セミナー講演要旨集, 基調講演 (2014)
- 6) Bower, C. L. et al. : *AIChE Journal*, 53 (7), 1644-1657 (2007)
- 7) 特開2004-87976 (2004)
- 8) 小野寺教ら: リコーテクニカルレポート, No. 35, 73-79 (2009)
- 9) U. S. Patent 7,824,736, B2 (2010)
- 10) Minemawari, H. et al. : *Nature*, 475, 364-367 (2011)
- 11) Roberts, S. A. et al. : *Phys. Fluid.*, 22, 122102-1-122102-15 (2010)