印刷技術の有機デバイスへの応用

渡 辺 二 郎^a

^a 凸版印刷(株) 総合研究所 (〒 345-8505 埼玉県北葛飾郡杉戸町高野台南 4-2-3)

Development of Organic Semi-Conductor Devices by Printing Processes

Niro WATANABE^a

^a Technical Research Institute, Toppan Printing Co., Ltd.(4-2-3, Takanodai-minami, Sugito-machi, Kitakatsushika-gun, Saitama 345-8505)

Keywords : Printed-Electronics, Printable-Electronics, Organic-TFT, E-Paper, Printed-OLED

1. はじめに

プリンタブルエレクトロニクス(プリンテッドエレクトロニクスなどとも称す)は、製造工程に印刷技術を導入して所望の電子回路を形成する技術である。基板材料としてプラスチックを使用するために軽くて、機械的に曲げられ、かつ大面積化が可能であることから、部品製造技術の低コスト化を実現する技術として近年、研究開発が盛んに行われている。

例えば、新しい有機電子デバイスの生産技術として印刷関連技術を用いた低コストの印刷型有機 EL、電子ペーパーや IC タグ、分子メモリー、有機太陽電池などが期待されており、有機半導体材料・電極材料の性能向上^{1)~3)}および印刷を用いた製造技術の目覚ましい進歩⁴⁾により、実用化に向けた動きが加速している。米 Plastic Logic Inc. が SID 2010 (Society for Information Display) シンポジウムのダイジェストに発表した電子書籍端末『QUEproReader』はその典型である⁵⁾。プラスチック基板上に印刷で形成した有機 TFT により、薄く、軽く、割れにくい電子書籍端末(電子ペーパー)を実現できる。さらに、このような潮流は、有機 EL 照明、フレキシブル FPD、有機太陽電池へと比較的短期間に拡大していきそうである。

本稿においては、印刷技術の基礎と当社が取り組んでいる全印刷有機 TFT (すべての部材を印刷法で形成)の形成技術

および全印刷有機 TFT を用いた電子ペーパーの駆動の試みについて紹介する。

2. 印刷技術の基礎

印刷方法は、有版印刷(版を使用)と、無版印刷(版を不使用)とに大別される。有版印刷は、版の様式により 4 種類に分類される(凸版印刷/凹版印刷/平版印刷/孔版印刷)。また、印刷方法には、版から被印刷体にインクを直接転移させるダイレクト方式と、版からゴムブランケットなどの中間転写体に一旦インクを転移させた後、被印刷体に転移させるオフセット方式がある。実際の印刷方法は、上記 4 種類の版式、オフセットの方式、さらにはインキングの方式などの組み合わせにより各種の印刷方式が考案されている。また、無版印刷法については、代表例としてインクジェット方式がある。インクジェットの印刷品質は、インクの着弾精度や着弾後の流動性に左右される。インクジェットのプリンテッドエレクトロニクスへの応用については、あらかじめ被印刷体の表面にインクの流動を制限するための各種前処理を施すことで微細パターンを形成した例⁶⁾や、新規技術として数ミクロンの細線の形成が可能なスーパーインクジェットが報告されている⁷⁾。

それぞれの印刷方法の特徴について解像度や平坦性などの観点からまとめたものを表 1 に示す。表 1 の転写印刷とは、

表 1 各種印刷法の特徴

印刷方法	版の有無(有版印刷/無版印刷)				
	版式: 4 種類(凸版印刷/凹版印刷/平版印刷/孔版印刷)				
印刷方法	解像性	直線性*	インク厚み*	平滑性	量産性
凸版印刷(フレキソ)	40 μm	Δ	0.3 ~ 1 μm	Δ	$\bigcirc$
凹版印刷(グラビア)	10 μm	$\bigcirc$	1 ~ 3 μm	Δ	$\bigcirc$
平版印刷(平版オフセット)	30 μm	Δ	0.5 ~ 1 μm	Δ	$\bigcirc$
孔版印刷(スクリーン)	30 μm	$\times$	2 ~ 5 μm	$\times$	Δ
その他有版印刷(転写印刷)	5 μm	$\bigcirc$	0.5 ~ 10 μm	$\bigcirc$	Δ
無版印刷(インクジェット)	50 μm	Δ	10 μm	$\bigcirc$	$\times$

* 高解像度印刷時

当社独自方式でオフセット方式の一種である。本稿においては、プリントエレクトロニクスの形成方法として期待されている凸版印刷法と転写印刷法について次節で説明する。

2. 1 凸版印刷法(フレキソ印刷法)

フレキソ印刷法の原理は、アニロックスロールからインキを受けとり、ドクターで計量し、樹脂製凸版(フレキソ版)に転写する。転写されたインキが、再度基板に転写・印刷する方法である。

フレキソ印刷法は、他の方法と比較し、版を用いることを別にすれば、材料利用効率が高いこと、スループットが高いこと、装置がフットプリントを含めて高くはないことなど、製造コストを低くする可能性がある。しかし、インキングの問題とマージナルゾーン*のため解像性や直線性などの印刷品質は一般には高くない。また、薄膜形成には適するが、対応するインクは低粘度であり、インク固形分をそれほど大きくできないため、厚膜の形成には不向きである。図1に当社が開発している印刷型有機ELの発光層(R,G,B)の印刷例⁸⁾を

* 画像部分のまわりにインキのはみ出しが生じる。はみ出し部分をマージナルゾーンという。

図1 有機EL・発光層(RGB層)の印刷例

示す。

また、新たなタイプの凸版印刷法としては、マイクロコンタクトプリンティング(μ CP)がある⁹⁾。 μ CPは、解像度はサブミクロンレベルと非常に高いが、パターンが微細でありレリーフ深度も浅い。よって、前記フレキソ印刷の場合と同様にインキングに不都合が生じやすく、厚膜が必要な場合は所望の材料を直接パターンニングできない。このため、自己集積化単分子膜をレジストとして印刷する方法、あるいは貴金属粒子などを無電解めっき触媒として印刷し無電解めっきを行うことで厚膜を得る方法などが報告されている^{10),11)}。また、 μ CPは、柔らかい材料を凸版として用いるため印刷位置精度の問題が懸念され、実用レベルの大面积への対応には多くの課題が残されている。

2. 2 転写印刷法

転写印刷法は、当社独自方式でオフセット方式の一種である。その特徴は、コーティングとパターンニングを別個に制御するので、膜厚の均一性が画素内、面内とも良いこと、膜厚の適用範囲を広く取れることである。また、ブランケットを使うため、印圧とインキタック性への依存が小さい転写メカニズムである。これにより100%転写が可能となり、画像歪みが小さいことから、数 μ mもの微細パターンが形成できる。図2に電極パターンの印刷例¹¹⁾を示す。 $L/S = 1/1 \mu$ mまで形成可能で、高解像度・高平坦性・薄膜印刷が可能である。また、膜厚プロファイル画素内均一性もよく、角段差が小さいことが分かる。問題点としては、適用可能なインクが限られることと、プロセス条件の管理が難しいことが挙げられる。

3. 印刷法による有機TFTの形成

印刷法により形成した有機TFTは、今までに数多くの報告^{13)~16)}がある。しかしながら、多くは有機TFT構成要素の

図2 転写方式の印刷例：導電パターン(ナノAg)

一部のみを印刷法を用いて形成した例である。本稿では、Bottom Gate Bottom Contact 型素子(ボトムゲート素子)を例にして、有機 TFT の各種部材に適した印刷方法および材料について考察する。

図 3 にボトムゲート有機 TFT の模式図を示す。これは、液晶ディスプレイに使用されているアモルファスシリコンを半導体としたトランジスタと同じ構造をしている。異なるのは半導体として有機半導体を用いることである。図 3 で示すように、ソース/ドレイン電極、半導体、ゲート絶縁膜、ゲート電極・キャパシタ電極が積層された構造である。トランジスタの機能はスイッチングである。ゲート電極に電圧を ON/OFF すると、ソース/ドレイン電極の抵抗が変わり、電流の流れ方に違いが生じることをスイッチングに利用する。有機 TFT においては使用される半導体のキャリア移動度とソース/ドレイン電極の間隔(チャンネル長)がスイッチングの性能に大きく依存する。チャンネル長は数 μm から10 μm のオーダーの間隔が必要である。印刷で形成するためには、いかに精密な印刷を行えるかが鍵となる。また、その他の部材についてもサイズ、厚さ、平滑性、導電性などの要求特性は各部材でそれぞれ異なる。一方、印刷法についても、パターンニング可能な形状(解像度・厚さなど)や対応可能な材料(レオロジー特性など)は各種印刷方法でそれぞれ異なり、スループットや位置精度など考慮すべき点も存在する。有機 TFT の印刷形成においては、部材に応じた印刷方法と材料の選択が必要である。

図 3 有機 TFT の構造

3. 1 ゲート電極・キャパシタ電極

ゲート電極・キャパシタ電極は、ゲート絶縁膜の下に形成されるため、膜厚がある程度薄いこと、および平滑性が要求される。平滑性が悪く電極表面に突起部が存在すると、突起部に電界が集中し絶縁破壊が生じることが懸念される。解像性については、素子のサイズにもよるが、それほど重要ではなく、直線性についてもゲート電極とキャパシタ電極がショートしない程度に確保されていればよい。薄膜かつ平滑な電極の印刷が可能な方法としては転写印刷が有望である。導電材料は、大きく分けて、ミクロンサイズの金属粉とバインダ樹脂を含むペースト状インク(導電ペースト)、導電成分が金属ナノ粒子であるインク(ナノメタルインク)、および導電成分が有機金属化合物であり熱分解により導電性を発現させるインク(有機金属インク)があるが、平滑性と転写印刷への適性の点でナノメタルインクが適当である。図 4 に、ナノ Ag インキにて印刷した例を示す。フレキシ印刷はゲートリークが顕著で、かつ図 4 から明らかなように解像度の点でも転写印刷が適していることが分かる。

3. 2 ゲート絶縁膜

ゲート絶縁膜は、ゲート電極・キャパシタ電極の取出しなどを考慮しなければ各種の塗工方法を用いることができ、均一な薄膜形成が可能である。形成方法としては、基材と塗布装置の接触がなくロール to ロールも可能なダイコートが有望である(内部に液体を溜める空間のマニホールドとそこから続くスリットにより構成される流路を有する装置(ダイ)から液体を吐出して塗布を行う塗布方法)。なお、均一塗工においてはインクの表面張力が重要な要素である。一般材料の塗工においては表面張力の調整のため界面活性剤などの添加剤が用いられることがあるが、ゲート絶縁膜の形成においては添加剤のトランジスタ特性への影響を考慮する必要がある。

3. 3 ソース・ドレイン電極

ソース・ドレイン電極は、ソース電極とドレイン電極の間隔(チャンネル長)をできるだけ小さくかつ直線性を良好に形成すること、さらに電極と半導体とのコンタクト抵抗が小さいことが重要であり、有機 TFT の印刷形成においては最もハードルが高いと考えられる部材である。印刷方法としては解像度の高いものとして、転写印刷、凹版印刷、スクリーン印刷が候補であるが、半導体とのコンタクト抵抗の点で転写印刷が有望であると考えられる。凹版印刷やスクリーン印刷のイ

図 4 各電極の印刷例(L_{ch} :チャンネル長, L_{el} :チャンネル幅)

図5 有機 TFT アレイのトランジスター特性
移動度 : $3.0 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
On/Off : 7.3×10^4
 V_{th} : -1.9 V

図6 2inch E Ink 電子ペーパー駆動結果(基材: PEN)
サイズ : 対角 2 inch
画素数 : 80×60
解像度 : 50 ppi
チャンネル長 : $5 \mu\text{m}$, チャンネル幅 $820 \mu\text{m}$

ンクは、必要なレオロジー特性を得るためにバインダ樹脂を含むが、バインダ樹脂は半導体とのコンタクト抵抗を高くする大きな要因となる。一方、転写印刷のインクは粘度が低いものが適しており、バインダを含まないナノメタルインクをそのまま用いることが可能である。図4に印刷例を示す。

3. 4 有機半導体

有機半導体は厚膜形成の必要がなく、平滑性や解像性もそれほど要求されない。適当な方法としてはインクジェットが考えられるが、スループットの観点から他の印刷方法の適用が望まれる。なお、印刷方法によりトランジスター特性が異なる場合がある。当社は、薄膜印刷法としてフレキシ印刷法を採用した。

4. 全印刷有機 TFT アレイの形成と電子ペーパーの駆動

当社は、全印刷有機 TFT (すべての部材を印刷法で形成) の開発に取り組んでおり、全印刷有機 TFT アレイによる電子ペーパーの駆動に成功した^{13),16)}。作製した有機 TFT アレイは、Bottom Gate Bottom Contact 素子で、2 階建て構造アレイである。表2に、その模式図を示す。対角2インチ80×

60 画素であり、画素サイズは $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ (50 ppi)、ソース・ドレイン電極の電極幅とチャンネル長はそれぞれ $5 \mu\text{m}$ 、チャンネル幅は $820 \mu\text{m}$ である。

表2に各部材の材料と印刷方法などを示す。基材は厚さ $125 \mu\text{m}$ の PEN フィルムを用いた。ゲート・キャパシタ電極はナノメタルインクを用い転写印刷で形成した。ゲート絶縁膜は熱硬化性エポキシ樹脂を用いダイコートで形成した。ソース・ドレイン・画素電極はナノ Ag インクを用い転写印刷で形成した。有機半導体は高分子半導体溶液を用い、フレキシ印刷でパターンを形成した。図5に作製した有機 TFT アレイのトランジスター特性を示す。その特性結果は、 $\mu = 3.0 \times 10^{-3} [\text{cm}^2/\text{Vs}]$, $\text{on/off} = 7.3 \times 10^4$, $V_{th} = -1.9 [\text{V}]$ を示し、全印刷有機 TFT が動作することを確認した。さらに、有機 TFT アレイに電子ペーパーの前面版(E Ink 社製)を貼り付け、画像の表示を試みた結果を図6に示す。現段階では、表示欠陥が多いが、全印刷有機 TFT による電子ペーパーの駆動が可能であることを実証した。表示欠陥は電極や配線のショートや断線、ゲート絶縁膜の塗布欠陥による絶縁不良などの印刷不良に起因しており、信頼性や表示品質の向上が今後の課題である。

表2 各パターンにおける要求とそれを満たす材料・プロセス

パターン	要求スペック	材 料	プロセス
ゲート・キャパシタ電極 (S・C 電極)	薄膜・高平坦性	ナノメタルインク	フレキシ印刷
		金属膜	転写印刷
ソース・ドレイン電極 (S・D 電極)	高解像度	導電ペースト	レジスト印刷
		ナノメタルインク	スクリーン印刷
半導体層	低粘度溶液印刷	低分子・高分子半導体	転写印刷
層間絶縁膜	厚膜印刷	絶縁ペースト	フレキシ印刷
上部画素電極	厚膜印刷	導電ペースト	II・ディスプレイサ
			スクリーン印刷

図7 E Ink 社製電子ペーパー

ここで、当社が採用した電子ペーパーはE Ink社のマイクロカプセル型電気泳動方式である。図7に示すように、基材面にコーティングされた透明なマイクロカプセルの中に、正に帯電した白の顔料粒子と負に帯電した黒の顔料粒子があり、電圧を掛けて顔料粒子を移動させることで表示する。

5. おわりに

本稿では、有機TFT作製プロセスの観点より各種印刷方法の特徴と現状についてまとめた。さらに、電子ペーパーへの応用を目指した全印刷有機TFTへの取り組みを紹介し、表示媒体における全印刷デバイスの実用化の可能性を示した。

印刷技術は、信頼性・位置精度・解像性などに課題が少なくないが、最近ではナノ材料や高精細版などインク材料・印刷部材・印刷装置などの周辺分野の発達が著しく、これらの解決はそれほど先のことではないと考えられる。

(Received October 8, 2010)

文 献

- 1) H. Ebata, T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, T. Yui; *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 15372 (2007).
- 2) H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J. R. Quinn, F. Dötz, M. Kastler, A. Facchetti; *Nature*, **457**, 679 (2009).
- 3) T. Umeda, S. Tokito, D. Kumaki; *J. Appl. Phys.*, **101**, 054517 (2007).
- 4) 木村雅秀; 日経エレクトロニクス, 11月30日号, 31 (2009).
- 5) S. Burns; SID Symposium Digest of Technical Papers (May 2010), p.477 (2010).
- 6) H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo; *Science*, **290**, 2123 (2000).
- 7) 横山 浩; *AIST TODAY*, **8**, 8 (2003).
- 8) E. Kitazume, K. Takeshita, K. Murata, Y. Qian, Y. Abe, M. Yokoo, K. Oota, T. Taguchi; SID Symposium Digest of Technical Papers -- June 2006, p.1467 (2006).
- 9) Y. Xia, G. M. Whitesides; *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **28**, 153 (1998).
- 10) Bell Lab., E-Ink; Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 660, j7.1.1 (2001).
- 11) M. Geissler, H. Kind, P. Schmidt-Winkel, B. Michel, E. Delamarche; *Langmuir*, **19**, 6283 (2003).
- 12) T. Okubo, Y. Kokubo, K. Hatta, R. Matsubara, M. Ishizaki, Y. Ugajin, N. Sekine, N. Kawashima, T. Fukuda, A. Nomoto, T. Ohe, N. Kobayashi, K. Nomoto, J. Kasahara; Proc. of the 14th International Display Workshop (IDW'07) AMD5-4L, p.463 (2007).
- 13) 松原亮平, 中村隆一, 関根徳政; 2004年秋季第65回応用物理学会学術講演会予稿集, 2p-ZR-11 (2004).
- 14) 野元章裕, 川島紀之, 野本和正, 和田 勝, 笠原二郎; 2005年秋季第66回応用物理学会学術講演会予稿集, 9a-N-5 (2005).
- 15) H. Maeda, M. Matsuoaka, M. Nagae, H. Honda, T. Suzuki, K. Ogawa, H. Kobayashi; SID Symposium Digest of Technical Papers (May 2008), p.314 (2008).
- 16) 松原亮平; 2008年秋季第69回応用物理学会学術講演会予稿集, 3p-X-8 (2008).