

## ●導電性高分子用パターニング薬剤「クリアイマージュ®」

### Patterning Chemicals for Conductive Polymer “CLEARIMAJU”

井原 孝、西村 康雄、橋本 祐介

Takashi Ihara, Yasuo Nishimura, Yuusuke Hashimoto

Key Word : Conductive polymer, Patterning, Etching, Photolithography, Screen printing, Touchscreen

#### 1 はじめに

スマートフォンやカーナビなど、タッチパネルは今や我々の身の回りに溢れ、日常生活に欠かせない存在になっている。このタッチパネルのセンサー部の多くには、Indium Tin Oxide (以下ITOという) を用いた透明導電膜が使用されているが、供給不安、高コスト、フレキシブル性の無さ、歩留まりの悪さなどから、銀ナノワイヤやカーボンナノチューブなど、代替材料への置き換えが盛んに検討されている。導電性高分子もその1つで、とりわけポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸 (以下PEDOT/PSSという) が導電性と安定性の両面から導電性高分子の中で特に優れている。導電性高分子の透明導電膜は有機物だけで構成されていることからフレキシブル性に非常に優れており、加えて原料の供給不安が将来に亘らないことが強みである。

導電性高分子をタッチパネル用の透明導電膜として機能させるためには目的に応じた形状にパターニングする必要がある。しかし、導電性高分子はエッチングが不可能であると思われていたために、直接描画でパターニングする方法を中心に検討されてきた<sup>1)</sup>。このような状況の中、当社では導電性高分子膜向けのパターニング薬剤の開発にいち早く着手し、シャドーマスクやプリント配線板、ITOなどで培ってきたエッチング技術の水平展開を図ることで、フォトリソグラフィ法に必要な薬剤「クリアイマージュ®シリーズ」(エッチング液、フォトレジスト、剥離液、現像液) を完成させた<sup>2)</sup>。

タッチパネルは静電容量方式と抵抗膜方式に大別される。最近ではスマートフォンやタブレットPCに代表されるマルチタッチ対応の静電容量方式の普及が著しい。透明導電膜に使用されているITOはエッチングによって除去されることでパターニングされる。導電部 (ITO) と絶縁部 (基材) では色調や屈折率が異なるため、そのまま使用するとパターンが見える。これを骨見えと言い、骨見え防止の目的で、インデックスマッチング層 (以下IM層という) を設けている。

当社が開発した導電性高分子用エッチング液は、

PEDOT/PSS膜に浸透し、PEDOTと反応することで導電膜の抵抗を上昇させる (PEDOT/PSS膜には、バインダー成分などの各種材料が配合されているため、必ずしも膜の除去を伴わない)。これによって、エッチング部分はPEDOT由来の青色が脱色するため、ITO同様に骨見えする恐れがあった (従来法<sup>2)</sup>)。

そこで、エッチング液を更に改良・開発を進めた結果、パターニングの骨見えがないエッチング方法や、エッチングの前後で色調変化を非常に小さく抑えることのできるエッチング液を完成させた。本方法を用いれば、IM層を設けることなく、骨見えをなくすることができる。

一方で、タッチ画面全面に透明導電膜が製膜されている抵抗膜方式の場合は、その構造上骨見えすることはない。その代わりに、より低コストのパターニング方法が強く求められる方式である。そこで当社では、簡便で低コストのスクリーン印刷法でパターニング可能なエッチングインクを開発した。

本稿では新たに改良・開発した「骨見えしないパターニング」と「エッチングインクによるパターニング」について紹介する。以下PEDOT/PSSを中心に紹介するが、クリアイマージュ®はポリピロールやポリアニリン等にも適用できる。

#### 2 クリアイマージュ®のラインアップ

クリアイマージュ®薬剤の一覧を表1に示した。ユーザーはパターニングの精度やコスト、そして最終用途に応じて、薬剤とパターニング方法を選択することができる。

フォトリソグラフィ法はフォトマスクに描かれたパターンを導電性高分子膜に転写する方法で、各工程ではフォトレジスト・現像液・エッチング液・剥離液が使用される。当社ではPEDOT/PSS膜のパターニング用に最適化した薬剤一式を取り揃えている。エッチング液は2種類あり、エッチング前後での色変化はあるものの表面抵抗率を $10^{12}\Omega/\square$ 以上まで到達させられる高抵抗率タイプ (TTE-C) と、表面抵抗率は $10^{10}\Omega/\square$ 程度ながら色の変化が非常に小さい色変化抑制

東亜合成株式会社 基礎化学品研究所

Commodity Chemicals Research Laboratory Toagosei Co., Ltd.

タイプ (TTE-E) がある。その他の薬剤は共通で使用することができる。

表1 クリアイメージ®のラインアップ

薬剤	品番	特徴
フォトソグラフィ用		
フォトレジスト	TRP	高解像度(μmオーダー対応) 高可撓性(8mmφ・180°)
現像液	TRP-D	無機アルカリ系
エッチング液	TTE-C	高抵抗率エッチング
	TTE-E	色変化抑制エッチング
剥離液	TRP-S	導電膜へのダメージなし
スクリーン印刷用		
エッチングインク	IS	水系インク 常温エッチング

スクリーン印刷法は、エッチング成分を含むインクを導電膜にスクリーン印刷し、印刷部分を直接エッチングするという方法である。当社が開発したエッチングインクISは常温でエッチングが進み、水で洗い流すことができる。

### 3 フォトリソグラフィ法によるパターンニング

#### 3.1 フォトリソグラフィ法の工程

フォトリソグラフィ法の工程を紹介する。それぞれの工程に対応したイメージ図を図1に示した。

##### ① レジスト塗布、製膜

基板に液体のフォトレジストTRPを塗布し、加熱により溶剤を蒸発させて製膜する。

TRPは導電性高分子のパターニング用に開発したもので、PEDOT/PSSとの密着性に優れる。市販のレジストインクやドライフィルムレジスト等も使用可能であるが、事前に導電性高分子との相性をよく確認する必要がある。

##### ② 露光

所望のパターンを有するフォトマスクをフォトレジスト膜に密着させて、フォトマスク越しに紫外線を照射し、フォトレジスト膜の一部を感光させる。

TRPはμmオーダーの細線も作製可能であり、且つ、可撓性(フレキシブル性)にも優れる。

##### ③ 現像

現像液TRP-Dで不要なレジストの部分を溶解し除去する。

TRPはポジ型のため、感光した部分が溶解し、導電膜の表面が露出する。現像後は水洗・乾燥を行う。

##### ④ エッチング

エッチング液に浸漬あるいはエッチング液をスプレーすることで導電膜の抵抗を上昇させる。エッチング後は水洗・乾燥を行う。

##### ⑤ 剥離

剥離液TRP-Sも導電性高分子のパターニング用に開発したもので、TRPの剥離性に優れることは元より、導電性高分子へのダメージを抑えるように設計したものである。剥離後は水洗・乾燥を行う。

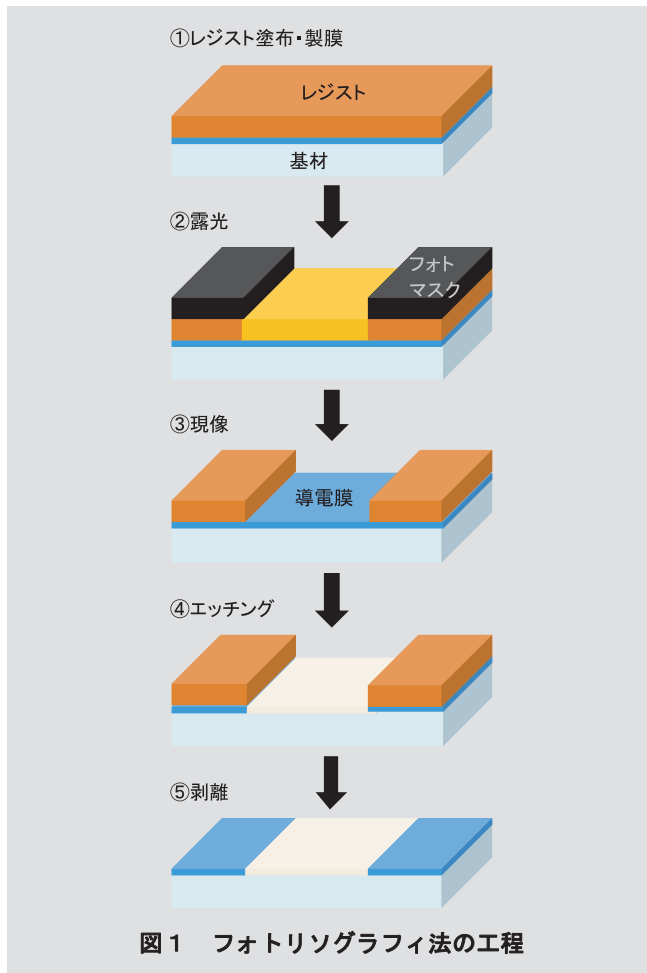


図1 フォトリソグラフィ法の工程

#### 3.2 骨見え対策

当社の骨見え対策には、1) 電極間にダミー電極を設ける (TTE-C使用)、2) エッチング部分のPEDOT/PSSの色変化を抑制して導電性を失活させる (TTE-E使用)、という2つの方法がある。

ダミー電極法は、タッチパネルの電極間に本来不要な導電膜をダミー電極として残すことで骨見えを防止する。電極とダミー電極間、ダミー電極同士はエッチング液TTE-Cでのエッチングによって絶縁を確保している。そのため、骨見え防止にはスペース (=エッチング部) の幅と、ダミー電極とスペースの面積比が大きく影響する。

色変化抑制法は今回新たに開発したエッチング液TTE-Eを用いる方法で、膜の抵抗を上昇させつつ、PEDOT/PSSの青味の変化を抑制することで骨見えを防止する。この方法では、エッチング部分の色変化をどれだけ抑制できるかが鍵となる。

骨見え対策で使用するエッチング液TTE-CとTTE-Eの性状を表2に示した。

表2 エッチング液の性状

エッチング液	TTE-C	TTE-E
外観	褐色の液体	無色透明の液体
pH	2以下	4~7.5
比重	1.0~1.5	1.0~1.1
臭気	無臭	酢酸臭
保存条件	常温	10°C以下
使用期間	6か月	3か月

### 3.2.1 ダミー電極による対策例

TTE-Cを用いて幅200  $\mu\text{m}$ のダミー電極を設けた例を写真1に示した。電極とダミー電極の長さは3 cmで、電極間の幅は約1 cmである。下段はサンプルから20 cm離れたデジタルカメラで撮影した写真で、電極の形状は殆ど見えない。上段は電極とダミー電極の境界付近を顕微鏡で拡大した写真である。今回の例では、スペースの幅を20  $\mu\text{m}$ 、ダミー電極とスペースの面積比を10:1とすることで骨見え防止を達成している。電極間の抵抗は200 M $\Omega$ 以上（デジタル・マルチメータR6441C ADVANTEST社製）でありタッチパネルに適用するのに十分な電極間抵抗となっている。

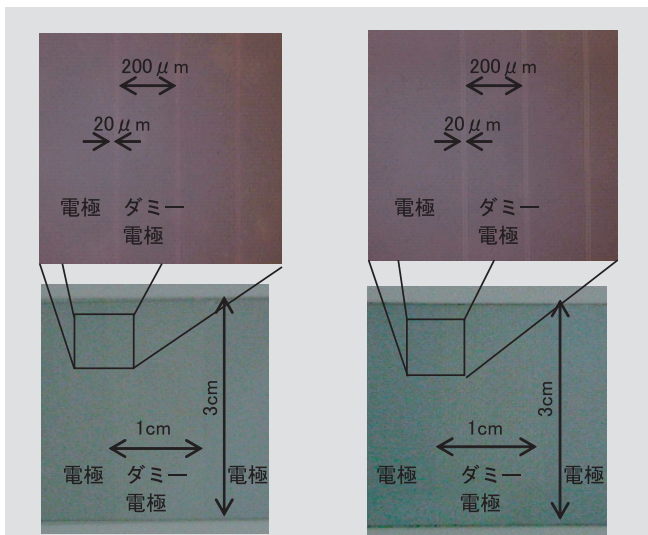


写真1 TTE-Cを用いてダミー電極を作製した例  
(左: ダイセルバリューコーティング(株) 提供フィルム、  
右: 中京油脂(株) 提供フィルム)

### 3.2.2 色変化抑制エッチングによる対策例

TTE-Eを用いて色変化抑制エッチングをした例を写真2に示した。電極の長さは3 cmで、電極間の幅は約1 cmである。下段はサンプルから20 cm離れたデジタルカメラで撮影した写真で、電極の形状は殆ど見えない。上段は電極とエッチング部分の境界付近を顕微鏡で拡大した写真である。今回の例では、電極部分とエッチング部分との色差  $\Delta E^*_{ab}$  は2種類のフィルム共に約0.4（積分球式分光透過率測定器DOT-3C 村上色彩技術研究所製）であった。この数字は「かすかに感じられる程度」（米国のNBS単位より）である。TTE-Eでのエッチング部分は表面抵抗の値が約 $10^{10} \Omega/\square$ で、TTE-Cでの $10^{12} \Omega/\square$ 以上よりも2桁以上低いが、TTE-Cを使ったダミー電極法と同じく電極間の抵抗は200 M $\Omega$ 以上であった。

TTE-Eを用いてパターンニングシタッチパネルを組んだところ、正常に動作することが確認されている。

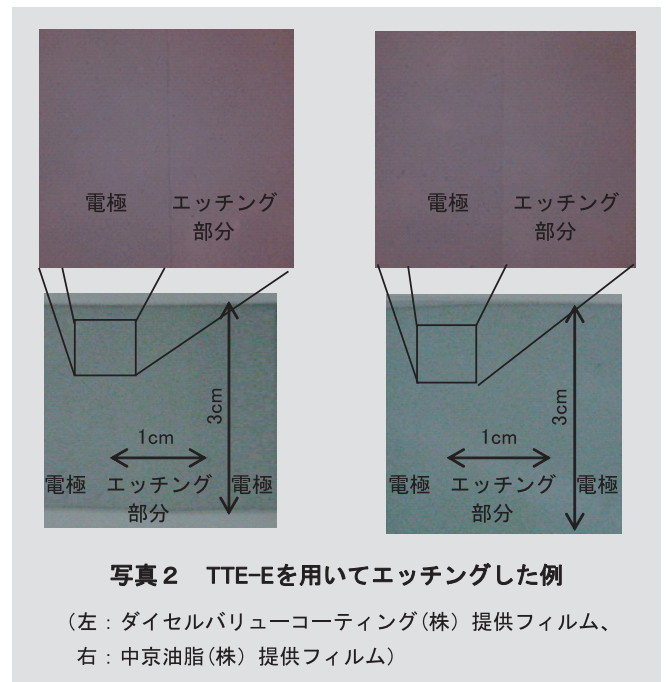


写真2 TTE-Eを用いてエッチングした例

(左: ダイセルバリューコーティング(株) 提供フィルム、  
右: 中京油脂(株) 提供フィルム)

## 4 スクリーン印刷法によるパターンニング

### 4.1 スクリーン印刷法の工程

スクリーン印刷法の工程を紹介する。それぞれの工程に対応したイメージ図を図2に示した。

#### ① スクリーン印刷

スクリーン版を印刷機にセットし、PEDOT/PSSフィルム上にエッチングインクISを印刷する。ISは酸化性を有するため、一般的な乳剤では劣化が早く、長期間使用できない。ISの標準的な印刷条件と、推奨乳剤を表3に示した。

表3 印刷条件(例)

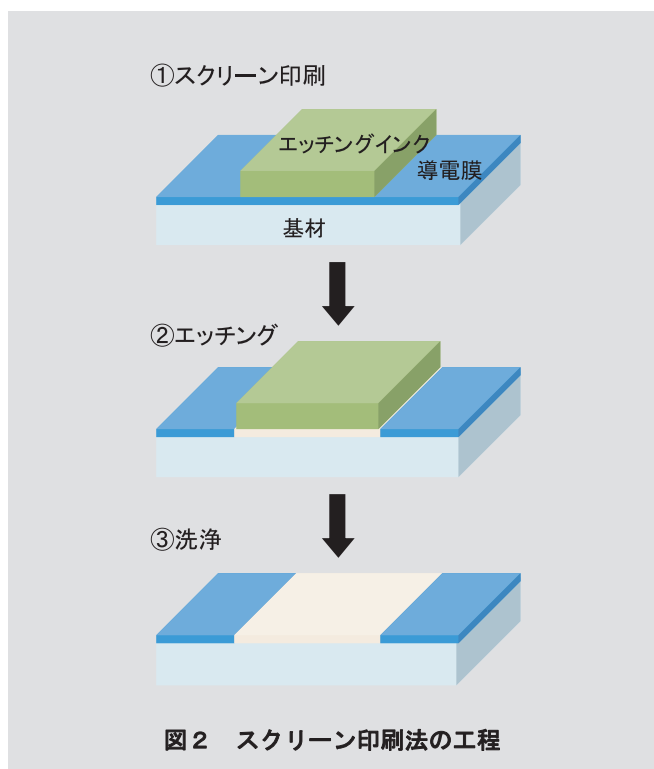
版枠	380mm×380mm
メッシュ	ポリエステル製330mesh-27φ
乳剤	セリアコート20N(耐アルカリ)(東海商事(株)製)
乳剤厚み	10μm
クリアランス	1mm
印圧	0.1MPa
スキージ押し込み量	1mm
印刷速度	0.1m/s
スキージ硬度	70度
スキージ角度	60°

② エッチング

印刷後、室温で数分間放置することにより、導電膜の抵抗を上昇させる。

③ 洗浄

印刷したインクを水洗する。洗浄はスプレーまたは流水で行う。



4.2 パターニングの特長

PEDOT/PSSに対する優れたエッチング能力とスクリーン印刷に適したレオロジー特性を併せ持ったエッチングインクISの性状を表4に示した。

表4 エッチングインクISの性状

外観	ペースト状
粘度	20~50Pa・s(10s <sup>-1</sup> )
pH	13以上
比重	1.35~1.5
臭気	カルキ臭
保存条件	5℃以下
使用期間	3か月

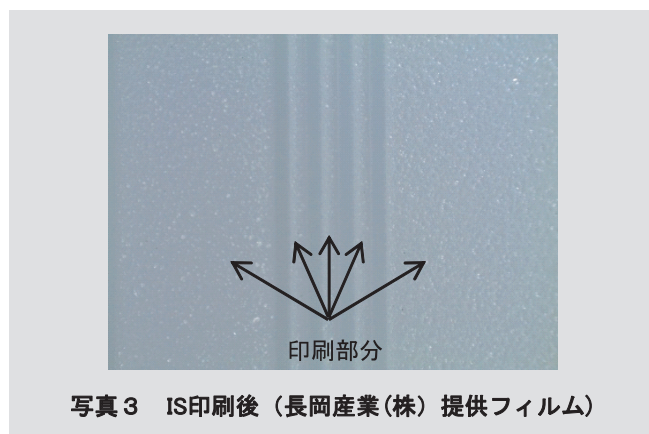
ISを用いたパターニングの特長を表5にまとめた。印刷後、エッチングは室温で進行するため、ITO用エッチングインクのような加熱乾燥処理が不要である。また、溶剤を含まない水系インクであるため、エッチング後の洗浄は環境負荷の小さい水洗が可能である。さらに、ISには乾燥しにくい性質を付与させたため、印刷後に長時間放置しても、粉の飛散や洗浄性の悪化がほとんどない。

表5 パターニングの特長

- ・工程数が少ないため低コスト
- ・数百μmレベルのパターニングが可能
- ・エッチングは室温で進行
- ・水での洗浄が可能
- ・印刷後に長時間放置しても洗浄性が悪化しない

4.3 パターニング例

PEDOT/PSSフィルムにISをスクリーン印刷し、5分後に水洗した。印刷後と洗浄後の写真を示した(写真3、写真4)。ISでは、数百μmレベルの細線を描くことができる。なお、写真のL/Sは300μmである。



## 5 まとめ

今回、「骨見えしないパターンング」と「エッチングインクによるパターンング」を紹介した。フォトリソグラフィ法では、ダミー電極を利用したパターンングや色変化抑制エッチング液によるパターンングにより、骨見え対策が可能となった。スクリーン印刷法では、印刷部分を直接エッチングすることで工程数を大幅に減らし、簡便で低コストのパターンングが可能となった。

当社が提案するPEDOT/PSSのエッチング方法とパターンングイメージを、ダイヤモンドパターンをモデルにして図3にまとめた。

## 6 おわりに

当社は、PEDOT/PSSのタッチパネルへの応用を推進するため、PEDOT/PSSの製造からタッチパネルの組み立てまでを含む、川上から川下のメーカー各社との協力態勢を構築している。また、骨見えしないエッチングインクの開発やエッチングメカニズムの解明にも積極的に取り組んでいる。

世界に先駆けて導電性高分子のパターンング法を実用化した実績を元に、今後も市場の要望に応えられる新しい提案を行っていきたい。

## 引用文献

- 1) 技術情報協会編，“最新タッチパネル技術”，第1版，技術情報協会（2009）pp.14～15.
- 2) 井原孝，東亜合成グループ研究年報，13，32（2010）.



写真4 IS洗浄後（長岡産業(株) 提供フィルム）

また、フィルム全面をエッチングし、エッチング前後の表面抵抗率（ハイレスタMCP-HT450 三菱化学株式会社製）、全光線透過率およびヘイズ値（ヘイズメーターNDH2000 日本電色工業株式会社製）を測定した（表6）。エッチング後には表面抵抗率が大きく上昇し、PEDOT由来の青色が無色に変化するため、全光線透過率が若干上昇した。インクは洗浄性が良好でフィルムに残らないため、ヘイズは変化しなかった。

表6 エッチング前後でのフィルム特性変化

	表面抵抗率 ( $\Omega/\square$ )	透過率(%)	ヘイズ(%)
エッチング前	200	84.8	0.5
エッチング後	$10^{12}$ 以上	86.6	0.5

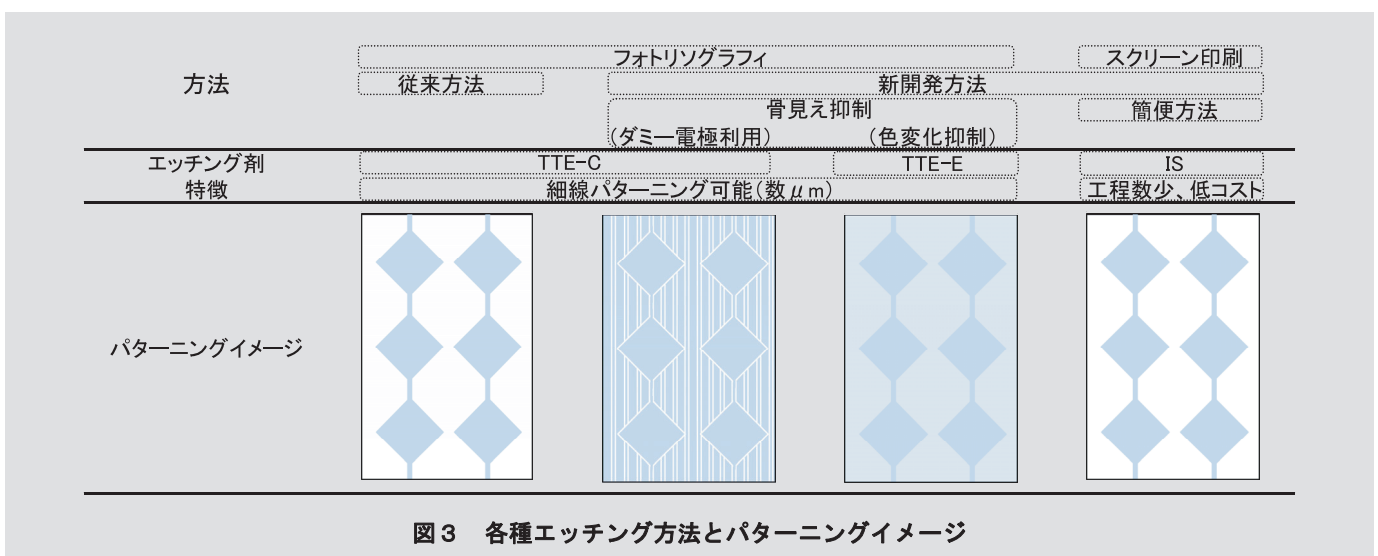


図3 各種エッチング方法とパターンングイメージ