

# ● 「クリアイマージュ®」によるPEDOT/PSS膜エッチング過程の解析 Analysis of PEDOT/PSS Membrane Etching Process with “CLEARIMAJU”

高田 じゆん、竹谷 伸幸  
Jun Takada, Nobuyuki Takeya

Key Word : PEDOT, PSS, Patterning, Etching, CLEARIMAJU

## 1 緒言

ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(4-スチレンスルホン酸) (以下PEDOT/PSS) は高い導電性と透明性などの特性から電子デバイスへの応用が検討されている<sup>1)</sup>。その例として酸化インジウム-スズ (ITO) の代替材料として PEDOT/PSSを用いて透明電極を作るという用途がある。ITO は高コストであることや靱性の無さが問題になっており、これをPEDOT/PSS膜で回避しようというアイデアである。

導電性材料を電子デバイスとして用いるには、その材料で用途に応じた回路をパターニングする必要がある。ITOは酸に触れると簡単に溶けるため、酸処理によって容易にパターニングすることができる (本稿ではパターニングすることを「エッチング」と呼ぶ)。これに対して、PEDOT/PSSには適当なエッチング剤がなく、インクジェット法などで直接回路を描画する方法が検討されてきた<sup>2)</sup>。しかし、この方法だと回路部分の電気抵抗を下げるのが難しいなどの欠点があり、PEDOT/PSSのエッチング剤が求められていた。そこで、東亜合成ではPEDOT/PSS向けエッチング剤の開発を行い、「クリアイマージュ®」を上市している<sup>3)</sup>。

クリアイマージュ®には「TTE-C」と「TTE-E」の2種類があり、エッチングの仕上がりが異なっている。TTE-CでPEDOT/PSSをエッチングすると、エッチング部の色 (薄青色) は抜けてしまうが、表面抵抗を $10^2 \Omega/\square$ から $10^{12} \Omega/\square$ 以上に上げることができる。これに対してTTE-Eでエッチングを行うと、表面抵抗の上昇は $10^{10} \Omega/\square$ 程度であるが、色抜けを抑えられるという特徴がある (PEDOT/PSSの色抜けを抑えることは、透明電極を作る際に重要である)。こういった違いを把握して目的にあったエッチング剤を選ぶことは、適切なエッチングを行うために不可欠である。しかし、現象論的な違いだけでなく、上記のような仕上がりの違いが生じる理由を理解することで、よりうまくエッチング剤を使うことができると思われる。そこで、我々は走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察を主体として、エッチング前後でPEDOT/PSS内部がどのように変化しているかを解析した。

本稿ではこの結果に基づき、  
①エッチングによるPEDOT/PSSの内部変化と仕上がりの違いの関係  
②エッチングの進行過程の違い  
の2点について解説していく。

## 2 実験方法

### 2.1 PEDOT/PSS膜とエッチング剤

PEDOT/PSS膜はダイセルバリューコーティング株式会社から提供をうけたフィルム (PEDOT/PSS膜は電子化工株式会社製) を使用した。エッチング剤はクリアイマージュ®の「TTE-C」と「TTE-E」を用いた。ただし、TTE-Cは原液を3倍希釈した。

### 2.2 PEDOT/PSSのエッチング法

PEDOT/PSSの全面をエッチングする場合は、PEDOT/PSSを塗工したフィルムをエッチング剤に浸して処理を行った。PEDOT/PSSの一部分だけをエッチングする場合には、以下のようにフォトリソグラフィ法で行った<sup>3)</sup>。

- ①PEDOT/PSS膜にフォトリソレジストTRPを塗布し、加熱で溶媒を蒸散させて製膜した。
- ②紫外線透過部が直線状 (幅1 mm) のマスクを、製膜したTRPに密着させ、その状態で紫外線を照射した。これによりマスクングテープが貼られていない部分のTRPが感光する。
- ③マスクングテープをはがしてから、PEDOT/PSS膜を現像液TRP-Dに漬けて、不要なレジストを除去した。TRPはボジ型のため、感光した部分が除去される。
- ④PEDOT/PSS膜を所定の時間エッチング剤に浸し、③でレジストが除去された部分をエッチングした。エッチング後は膜を水洗した。
- ⑤はく離液TRP-Sに浸し、未感光部分のレジストを除去した。

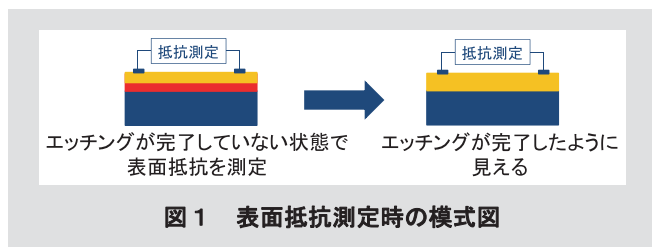
東亜合成株式会社 R & D総合センター 基盤技術研究所  
Base Technology Center, General Center of R&D, Toagosei Co., Ltd.

## 2.3 PEDOT/PSS膜の断面観察法

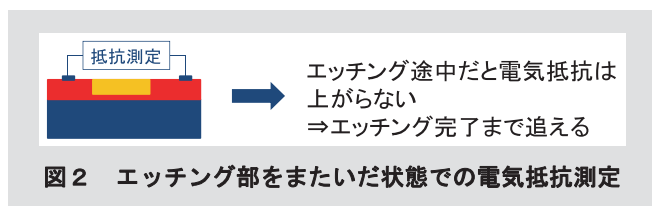
日立ハイテクノロジー製セミアインレンズ式電界放射走査電子顕微鏡 (FE-SEM) S-4800型を用い、加速電圧0.5 kV、W.D=3 mmでPEDOT/PSS膜断面の2次電子像観察を行った。PEDOT/PSS膜の断面試料はライカマイクロシステムズ製のクライオウルトラマイクローム (UC7/FC7) で作成した。切削温度を-50℃として面出しを行った。

## 2.4 電気抵抗測定法

表面抵抗測定には三菱化学製Loresta-GP MCP-T610 (四探針法、測定上限 $10^8 \Omega/\square$ ) とHiresta-UP MCP-HT450 (MCC-B法、測定上限 $10^{12} \Omega/\square$ ) を用いた。これらの装置では電極をサンプル表面に密着させて電気抵抗を測定する。測定は面全体をエッチングしたPEDOT/PSS膜を5 cm四方に切り、膜中央に電極を密着させて行った。これを簡単に図示すると**図1**のようになる。青い部分は基材、赤い部分はエッチングされていないPEDOT/PSSで、黄色い部分はエッチングされた部分を表している。**図1**左はエッチングがPEDOT/PSS (赤) の途中まで進行したものである。このような状態で表面抵抗を測定すると、エッチング部 (黄) の電気抵抗が十分に高い場合には、エッチングが底部まで完全に進行した状態 (**図1**右) に見えてしまう可能性が高い。



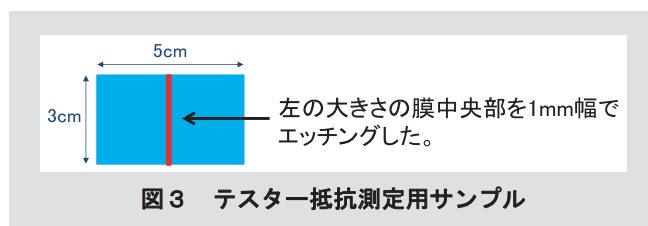
こうした誤りを防ぐには**図2**のように電極間がエッチング部をまたいでいる必要がある。このような測定では、エッチングが完成しないと電極間は絶縁されない。よって、最後までエッチングの進行を追うことができる。しかし、表面抵抗測定では電極間は電気的に均質という仮定のもとに測定と計算が行われており、「電極間がエッチング部をまたいだ」状態での測定はできない。そこで、このような内部抵抗の測定はテスターによって行った。



・テスターによる内部抵抗測定

テスターはデジタル・マルチメーターR6441C (ADVANTEST社製 測定上限200 M $\Omega$ ) を用いた。この装置端子をエッチング部をまたいでサンプルに密着させ、PEDOT/PSSの内部抵抗を測定した。これ以降、こうして測定した内部抵抗を「テスター抵抗」と呼ぶ。

テスター抵抗を測定するときは、**図3**に示したように導電性膜中央を1 mmの幅でエッチングしたサンプルを用いた。測定は、このエッチング部をまたいで電極間距離を1 cmとして行った。

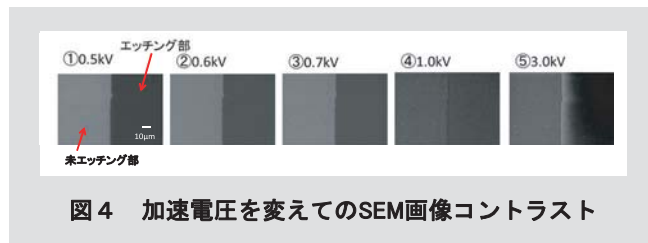


## 3 エッチング剤によってなぜ仕上がりに違いが出るのか？

### 3.1 エッチングによるPEDOT/PSS膜SEM像の変化

エッチングによるPEDOT/PSSの変化を調べるために、膜断面のSEM観察を行った (**図5**)。観察結果の解釈をする前に、**図4**を用いて画像の見方を説明する。

**図4**には5つのSEM画像が示してある。これらは右半分をエッチングした1つのサンプルを、加速電圧を変えて観察したものである。低加速電圧 (0.5~0.7 kV) で観察すると、エッチングにより電気抵抗が高くなった右側が暗く、電気抵抗が低い未エッチング部は明るいというコントラストがつく。これは、低加速電子線照射でのチャージアップによる現象である<sup>4)</sup>。この電気抵抗の高低とコントラストとの関係を念頭に置いて、PEDOT/PSS膜のエッチングによる変化を調べていく。



TTE-CでエッチングしたPEDOT/PSS膜の断面 (**図5、B**) を見ると、PEDOT/PSS全体がほとんどむら無く基材と同程度に暗くなっていることが分かる。このことからTTE-Cでエッチングを行うと、PEDOT/PSS全体の電気抵抗が高くなっていくと考えた。この「むらなく電気抵抗が高くなる」ということが、TTE-Cで到達できる表面抵抗が高い理由だと考えられる。

次にTTE-EでPEDOT/PSS膜をエッチングした場合の膜断面を見ると（図5、C）、エッチング後でも明るい部分が残り、それがPEDOT/PSS全体にまだら状に分布していることが分かる。この結果から、TTE-EでPEDOT/PSSをエッチングすると、膜全体の電気抵抗が上がるのではなく、低い電気抵抗の部分がまだら状に残存していると判断した。TTE-Cと比較してこのような違いが出る原因としては、エッチング成分の反応性や膜への浸透性の違いが考えられる。

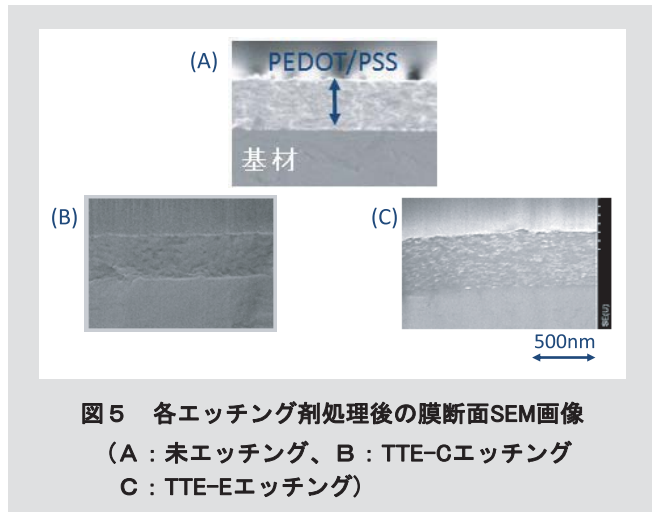


図5 各エッチング剤処理後の膜断面SEM画像  
(A : 未エッチング、B : TTE-Cエッチング  
C : TTE-Eエッチング)

### 3.2 エッチングによる膜変化と仕上がりの関係

緒言で述べたように、TTE-CとTTE-EでPEDOT/PSSをエッチングすると、電気抵抗はTTE-Cのほうが高くなり、色抜けはTTE-Eのほうが抑えられる。この違いがなぜ生じるのかを前節までの観察結果に基づいて議論していく。

まず、エッチングによるPEDOT/PSSの変化をまとめると「TTE-Cでエッチングを行うと、PEDOT/PSS全体の電気抵抗が高くなる。これに対して、TTE-Eによるエッチングでは、電気抵抗が低い部分がまだら状に残っている」となる。この「まだら状に残存した電気抵抗が低い部分」の間が完全に絶縁されていれば、このような部分が残っていても膜の電気抵抗を下げる効果は小さく、エッチング後の表面抵抗に大きな違いは出ない。しかし、実際にはTTE-EでエッチングしたPEDOT/PSSの表面抵抗はTTE-Cでエッチングしたものの1/100である。よって「まだら状に残存した電気抵抗が低い部分」同士は完全には絶縁されておらず、わずかに電気が導通する部分があると考えられる。このような内部の描像によって、エッチング後のPEDOT/PSSの表面抵抗の違いを説明することができる。

では、エッチングによる色抜けの違いはどのように説明できるだろうか？ これに対しては「まだら状に残っている電気抵抗が低い部分はエッチングが充分進んでいない、すなわち、あまり色抜けしていないはずである。色抜けしていない部分が残っていることによって、全体としても色抜けの度合

いが小さくなる」という説明が可能である。この説明で重要なのは、電気抵抗が低い部分は色抜けしていないという前提が正しいことである。現段階ではこの前提の妥当性の実験的な検証はできていないが、1つの仮説としては十分に有効だと考えている。

### 3.3 耐久性試験がエッチング膜に与える影響

ここまでの議論から、TTE-EでエッチングしたPEDOT/PSSには電気抵抗の低い部分がまだら状に残っており、これが仕上がりの違いの一因であると考えている。この考えに立つと、「電気抵抗が低い部分が残っていることで、経時的に電気抵抗が低下するのではないか？」という懸念が生じる。この点を確認するために、TTE-EでエッチングしたPEDOT/PSS膜を温度60℃、湿度90%の環境に240時間曝して耐久性試験を行い、試験前後での膜の表面抵抗や色調、断面のSEM画像の比較を行った。

表面抵抗は耐久性試験前が $1.9 \times 10^9 \Omega/\square$ に対して試験後が $1.7 \times 10^9 \Omega/\square$ とほとんど変化せず、色調に関しても変化は検出されなかった。また、膜断面のSEM観察でも試験前後とも電気抵抗が低い部分がまだら状に分布した構造が観察され、変化は認められなかった（図6）。

以上の結果から、TTE-EでエッチングしたPEDOT/PSS膜に対して耐久性試験を行っても、懸念したようなエッチング膜の性質の変化は起きていないと判断した。

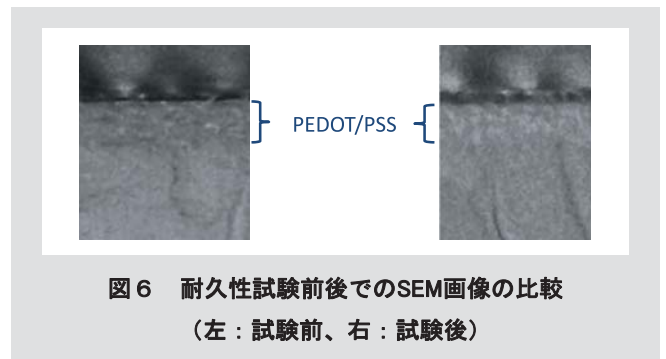


図6 耐久性試験前後でのSEM画像の比較  
(左 : 試験前、右 : 試験後)

## 4 各エッチング剤でのエッチングの進行過程

前章での議論で、エッチング剤が異なると仕上がりに差ができるという現象に対してある程度の説明を行うことができた。それでは、エッチングの進行過程に違いはないだろうか？ このような視点から、ここではエッチング途中のPEDOT/PSS膜の断面SEM画像を用いて、エッチングの進み方について議論する。

#### 4.1 TTE-Cによるエッチングの進行過程観察

図7にTTE-Cを用いて、エッチング時間を変えたサンプル断面のSEM観察結果を示した。これを時系列で見ると、エッチング初期（左から2つ目）ではPEDOT/PSS表面に薄く暗い層ができていくことが分かる。この暗い層は徐々に広がっていき、最終的にはPEDOT/PSSの底部に到達している。この結果はエッチング時間が長くなるにしたがって、電気抵抗の高い領域が深さ方向に広がっていることを示している。



図7 TTE-Cでのエッチング過程SEM画像

このことから、TTE-Cでのエッチングは図8に示したように進んでいると考えている。このような形式でエッチングが進む理由としては、エッチング成分がPEDOT/PSS膜に浸透する速度よりも、エッチングの反応速度が十分に速いという状況が考えられる。

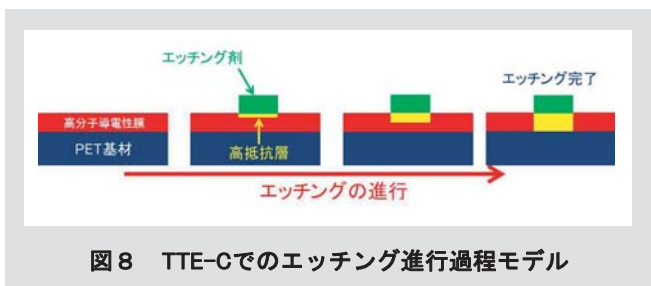


図8 TTE-Cでのエッチング進行過程モデル

#### 4.2 TTE-Eによるエッチングの進行過程観察

図9にTTE-Eを用いて、エッチング時間を変えたサンプル断面のSEM観察結果を示した。これをTTE-Cの結果（図7）と比較すると、高抵抗領域が表面から深さ方向に広がっていくのではなく、エッチングが進むにつれて膜全体に暗い部分が徐々に増えていることが分かる。



図9 TTE-Eでのエッチング過程SEM画像

この結果から、TTE-Eでのエッチング進行過程は図10に示したように進んでいると考えている。このような形式でエッチングが進む理由としては、エッチング成分がPEDOT/PSSに浸透する速度が、エッチングの反応速度よりも十分に速いという状況が考えられる。

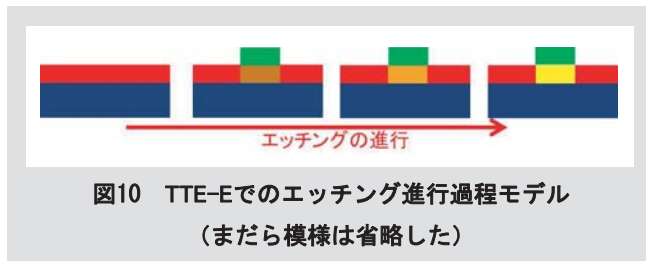


図10 TTE-Eでのエッチング進行過程モデル  
(まだら模様は省略した)

#### 4.3 進行過程の違いと膜の電気抵抗変化

図11にPEDOT/PSSをTTE-Cでエッチングしたときの表面抵抗とテスター抵抗の変化を示した。この結果から、表面抵抗は高くなっていても、テスター抵抗は低いままの時間領域があることが分かる。これは、表面抵抗とテスター抵抗では見ている深さが異なることによるものである。図8に示したようにエッチングが進むと、テスター抵抗はエッチングが底に達するまで上昇しない。それに対して、表面抵抗はより浅いところまでしか測定できないので、短時間でエッチングが進んだように見えたと考えられる。

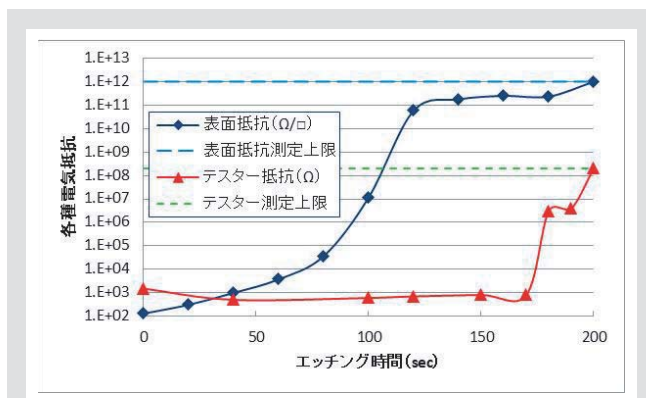


図11 TTE-Cエッチング過程での膜の電気抵抗変化

図12にはPEDOT/PSSをTTE-Eでエッチングしたときの表面抵抗とテスター抵抗の変化を示した。TTE-Cと異なり、TTE-Eでは表面抵抗とテスター抵抗の挙動に大きな差がない。これは図10に示したモデルのようにエッチングが進むと、まずエッチング成分が膜の底まで浸透するため、測定深さによる違いが出ないためだと考えられる。

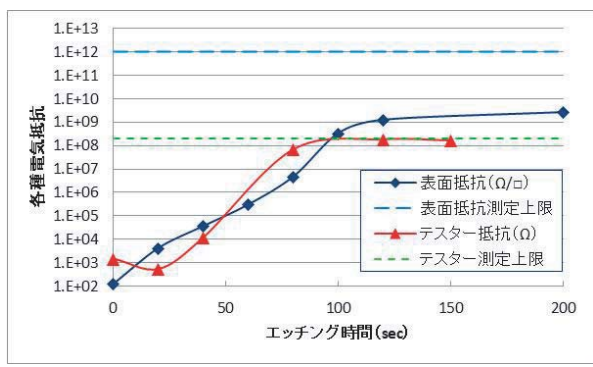


図12 TTE-Eエッチング過程での膜の電気抵抗変化

以上のように、エッチング剤の種類によってエッチング進行過程が異なり、表面抵抗とテスター抵抗では見え方に違いがあることが分かった。電気抵抗測定によってエッチングの進み具合を調べる際には、このことに十分注意する必要がある。

## 5 まとめ

クリアイマージュ®のTTE-CとTTE-Eを用いてPEDOT/PSS膜のエッチングを行い、エッチング膜の断面をSEMで観察した。その結果、エッチングにより電気抵抗が上昇した領域の分布に違いがあることが分かった。さらに、この差に基づいて、エッチングの仕上がりの違いについて考察した。

また、エッチング進行過程を調べたところ、こちらもエッチング剤の種類によって異なることが分かった。

## 引用文献

- 1) 奥崎秀典監修，“PEDOTの材料物性とデバイス応用”，初版，サイエンス&テクノロジー社（2012）。
- 2) 小林征男監修，“導電性高分子の最新応用技術”，シーエムシー出版（2004）pp.32～39。
- 3) 井原孝，西村康雄，橋本祐介，東亜合成グループ研究年報TREND, 17, 15（2014）。
- 4) 日本電子顕微鏡学会関東支部編，“走査電子顕微鏡の基礎と応用”，初版，共立出版株式会社（1983）p.40。