

●導電性高分子用フォトエッチング用薬剤、及びパターンニングシステム

鶴見曹達株式会社 研究開発部 井原 孝

1 はじめに

導電性高分子とはその名の通り導電性を有する高分子であり、代表的な物としてポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン等がある。現在、導電性高分子の応用が進んでいるのはコンデンサー用途であり、電解液の代わりに用いることで、周波数特性に優れたコンデンサーが得られている。コンデンサー用の導電性高分子の導電率はおよそ10~100S/cmであるが¹⁾、現在は高導電化が進み、導電率は200~600S/cmとなっている²⁾。なかでも、ポリチオフェン系の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と略記する)が、導電性と安定性の面から特に優れている。

コンデンサー以外の用途として、導電性高分子を透明導電膜に応用するためには、次項で述べるように導電性高分子をパターンニングする必要がある。当社では導電性高分子用の生産性の高いウェットエッチング剤、並びに一連のパターンニングシステムを開発したので、PEDOT/PSSに対する薬剤を中心に紹介する。

2 パターンニングの必要性

導電性高分子の高導電化により、導電性高分子膜の表面抵抗率が1000Ω/□以下、全線透過率が80%以上になると、タッチパネルの透明導電膜として使用することが可能となる。タッチパネルへの応用に当たって、導電性高分子がindium tin oxide(以下ITOと略記する)よりも優れているのは、折り曲げに強いことである。ITOは8mmφ以下の局率に追従できないが、導電性高分子は1mmφの曲率にも追従できるため³⁾、耐久性に優れたタッチパネルが可能となる。また、ITOは原料のインジウムの供給不安もあり、導電性高分子膜のタッチパネルへの応用が盛んに検討されている。

タッチパネルを使用したデバイスで重要なものは携帯電話やパーソナル・メディア・プレーヤで、現在は抵抗膜方式が主流であるが、将来的にはマルチタッチの可能な静電容量方式に変わっていくと考えられている⁴⁾。静電容量方式のタッチパネルを搭載した有名なデバイスとして「iPhone」がある。「iPhone」の透明電極にはITOが使われているが、光の透過率や検出感度の均一性などのため、非常に微細なパターンが形成されている⁵⁾。静電容量方式のタッチパネルに導電性高分子を使用するには、ITOと同じく高精細な形状をパターンニ

ングする必要がある。

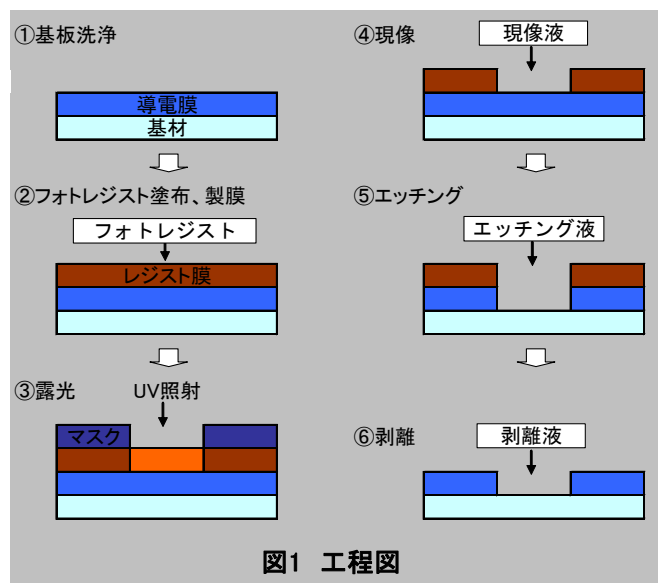
3 パターンニング方法の開発状況

導電性高分子のパターンニングについては各種の方法が検討されている。例えば、マイクロコンタクトプリント法、キャピラリー法、転写法、インクジェット法、ラインパターンニング法、スクリーン印刷法等である⁶⁾。しかし、現時点では高精細なパターンニングを工業的に実施できる方法は確立されていない。特にITOで実施されているフォトエッチングと呼ばれる方法は殆ど検討されていなかった。その理由は、導電性高分子はエッチングが不可能であると思われるためである⁷⁾。

このような状況の中当社独自のフォトエッチング用薬剤を用いてフォトエッチングを行う方法を開発した。

4 パターンニングシステム

本稿のパターンニングシステムの工程を図1に示した。一般にはフォトエッチングと呼ばれる方法である。①から⑥の工程を経て、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ことができる。以下にそれぞれの工程の概略を示した。なお、ここでは水洗や乾燥等の工程は省略してあるので、詳しくは成書をご覧いただきたい⁸⁾。



- ① 基板洗浄
必要に応じて基板に付着した汚れを、適切な方法で除

去する。

② フォトレジスト塗布、製膜

基板に液体のフォトレジストをコーティングし、加熱によりフォトレジスト中の溶剤を蒸発させて、フォトレジスト膜を製膜する。

③ 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。

④ 現像

フォトレジストがポジ型の場合は感光した部分を、ネガ型の場合は未感光の部分を、現像液で溶解し除去する。エッチング対象となる導電膜の部分が露出する。

⑤ エッチング

エッチング液と露出した導電膜を接触させて、露出した導電膜を溶解し除去する。

⑥ 剥離

剥離液とフォトレジスト膜を接触させて、フォトレジスト膜を除去する。

5 フォトエッチング用薬剤

今回開発したパターニングシステムの一連の工程において、エッチング液、フォトレジスト、現像液、及び剥離液の4つの薬剤が必須であるが、**表1**に当社が開発した薬剤をまとめて示した。

各薬剤の中には危険物や劇物に該当するものもあるが、危険性は一般のフォトエッチングに使用する薬剤とほぼ同等であり、安全に使用することができる。

図1の各工程の諸条件は一般のフォトエッチングとほぼ同等であり、既存のフォトエッチング用装置が使用できる。更に、現像液、エッチング液、及び剥離液の洗浄は環境負荷の少ない水洗が可能である。

以下に各薬剤について紹介する。

表1 パターニングシステムに用いる薬剤の一覧表

薬剤	成分
エッチング液	主剤 添加剤 水 (主剤と添加剤はパターニングする導電膜にあわせて調整が可能)
フォトレジスト	主剤 感光剤 添加剤 溶剤 (フォトレジストの粘度は調整が可能)
剥離液	主剤 添加剤 (主剤と添加剤はパターニングする導電膜にあわせて調整が可能)
現像液	アルカリ剤 添加剤 水

5.1 エッチング液

当社の開発したエッチング液は、導電性高分子をエッチング(溶解)することができる最も重要な薬剤である。

今回開発したエッチング液は多種多様であり、ユーザーの要望により各種のカスタマイズが可能である。そのうちの代表的な組成としてエッチング液A~Cのエッチング能力を確認した。

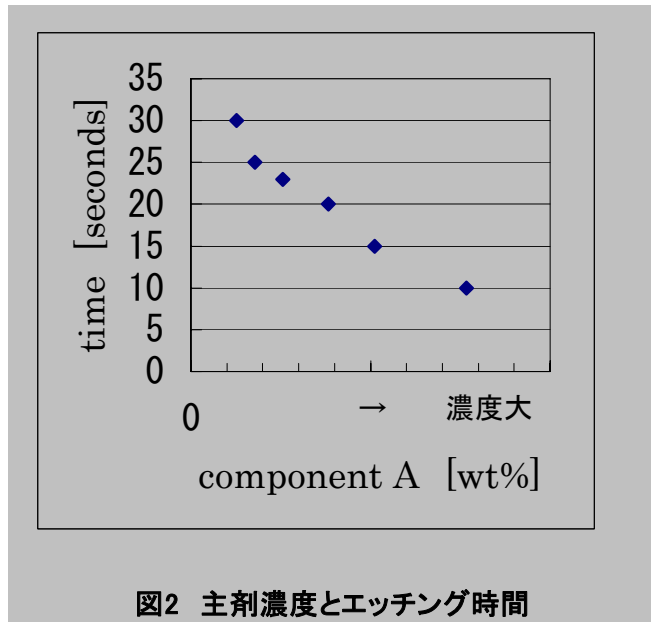
CLEVIOS® FE(PEDOT/PSS含有 エイチ・シー・スタルク株式会社製)を塗布した基板をエッチングする時間を確認した結果を**表2**に示した。エッチング液に30分浸漬したにもかかわらず、導電膜が完全に除去できない場合はエッチング不可とした。

比較用にITOとアルミニウムのエッチング液でも同様の試験を行った。ITOには塩酸と塩化第二鉄液を混合したエッチング液を用いるが、導電性高分子はエッチングできなかった。アルミニウムにはリン酸、硝酸、酢酸を混合したPAN系と呼ばれるエッチング液を用いるが、導電性高分子はエッチングできなかった。このように導電性高分子には専用のエッチング液が必要である。

表2 各種エッチング液のエッチング時間(秒)

エッチング液	エッチング時間
エッチング液 A	20
エッチング液 B	100
エッチング液 C	20
ITOエッチング液	不可
Alエッチング液	不可

エッチング液A~Cは、主剤の濃度を選定することで、ユーザーの希望するエッチング時間に合わせることができる。エッチング液Aの主剤濃度とエッチング時間の関係を図2に示した。エッチング液Aは主剤濃度の広い範囲にわたってエッチング時間が30秒以下で、特に高速のエッチングが可能で生産性が高い。



5.2 剥離液

当社の開発した剥離液は、有機溶剤からなり、当社製フォトレジストと併用することで導電性高分子のパターニングが可能である。

今回開発した剥離液は主剤と添加剤の組み合わせにより、ユーザーの要望により各種のカスタマイズが可能である。そのうちの代表的な組成として剥離液A~Cの剥離能力を確認した。

CLEVIOS® FEを塗布した基板にエッチング処理まで行った。この当社製のフォトレジスト付の基板を用いてフォトレジストを剥離する時間を確認した結果を表3に示した。

各剥離液とも10秒以下でフォトレジストが剥離可能で、顕微鏡で観察したところ、フォトレジストの剥離残りや、導電膜の異常も無く良好な状態であった。

表3 各種剥離液の剥離時間(秒)

剥離液	剥離時間
剥離液 A	10秒以下
剥離液 B	10秒以下
剥離液 C	10秒以下

5.3 フォトレジスト

当社の開発したフォトレジストは、g線用ポジ型フォトレジストで、柔軟性が高く、屈曲性に優れ、フレキシブル基板

に好適なフォトレジストである。汎用のフォトレジストは、導電性高分子との密着性が弱く、微細なパターニングを行おうとすると、現像段階でフォトレジストが脱落してしまう。そこで、密着性を改良することにより、高解像度を実現することができた。透明導電膜としてCLEVIOS® FEを塗布した基板で試験した結果を図3に示した(図中の数値がL/Sで単位はμm)。

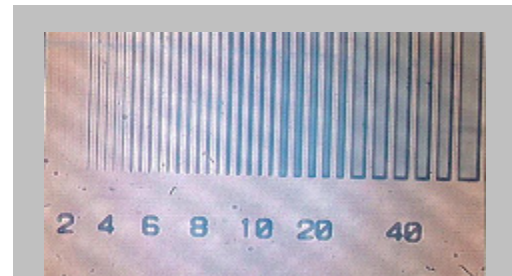


図3-1 当社製フォトレジストの現像後

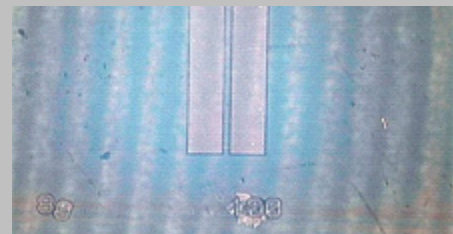


図3-2 他社製フォトレジストの現像後

5.4 現像液

当社の開発した現像液は、アルカリ型の現像液で、当社製フォトレジストと併用することで導電性高分子のパターニングが可能である。

6 パターニングシステムの特徴

今回開発したフォトレジスト用薬剤は導電性高分子用に選定した薬剤であり、4種類の薬剤をセットで使用することで、エッチングが不可能であった導電性高分子のパターニングが可能になるだけでなく、優れた特徴を有する。

一つ目の特徴は、パターニング後の前後で透明導電膜の導電性と全線透過率透の変化が少ないことである。二つ目の特徴は、ミクロンオーダーの高精細なパターニングが可能ということである。これらの特徴を、実際の試験結果を元に紹介する。なお、導電性高分子はPEDOT/PSSの中でも特に高導電性のグレードを使用した。

6.1 パターニング後の導電性と透過率

透明導電膜としてCLEVIOS® FEを塗布した基板を用意した。パターニング前の100mm角のテスト基板の表面抵抗率を

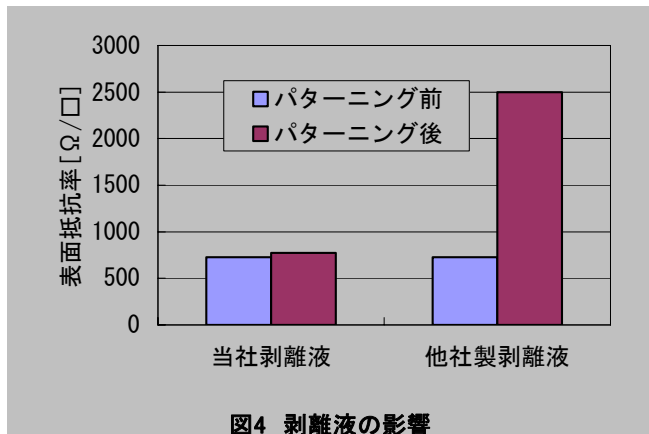
抵抗率計(ロレスタGP MCP-T61型 三菱化学株式会社製)を用いて測定した。また、全線透過率とヘイズ値を濁度計(曇り度計)(NDH2000 日本電色工業株式会社製)を用いて測定した。テスト基板の中央に50mm角のパターンを本システムにより作製し、同様の測定を行いその結果を表4に示した。

表面抵抗率、全線透過率、及びヘイズ値はパターンニング前後で殆ど変化しなかった。

表4 パターンニング前後の導電膜の評価

	表面抵抗率 [Ω/□]	全線透過率 [%]	ヘイズ値 [%]
前	337	87.85	0.13
後	365	87.83	0.31

透明導電膜としてDenatron®(PEDOT/PSS含有 ナガセテムテックス株式会社製)を塗布した基板を用意した。テスト基板の中央に50mm角のパターンを本システムにより作製した。比較用に本システム以外の他社製剥離液を使用した以外は同じ処理を行ったテスト基板を作成した。この二つの基板の表面抵抗率を測定した結果を図4に示した。本システム以外の他社製剥離液を使用するとパターンニング後の表面抵抗率が大きく上昇した。



6.2 高精細のパターンニング

透明導電膜としてDenatron®を塗布した基板を用意した。最小のラインアンドスペースが2μm(L/S=2/2)のフォトマスクを用いて本システムでパターンニングを行った結果を図5に示した。

L/S=2/2までパターンニングが可能であった。



図5 パターンニング写真

7 各種グレードへの対応

PEDOT/PSSは、今回紹介したエイチ・シー・スタルク株式会社製やナガセテムテックス株式会社製から複数のグレードが販売されている。更に、この2社以外にも、多くのメーカーから多種多様なグレードが販売されている。その理由は、PEDOT/PSSだけでは良好な膜が得られず、膜と基板の密着性の強化等の目的でバインダー樹脂等の添加剤が加えられており、この添加剤がグレードによって異なるからである。よって、フォトリソ用薬剤も各種グレードに対する薬剤のチューニングが必要となる。

当社では紹介した以外のグレードや、PEDOT/PSS以外の導電性高分子について各種薬剤のチューニングを行っている。

引用文献

- 1) 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) p. 61.
- 2) 技術情報協会編, “最新 導電性高分子 全集”, 第1版, 技術情報協会 (2007) p. 47.
- 3) 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) p. 15.
- 4) 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. 45~50.
- 5) 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) p. 27.
- 6) 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.
- 7) 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.
- 8) 植岡清威, 二瓶公志, “フォトリソと微細加工”, 第2版, 総合電子出版社 (1978) pp. 1~12.