

# 非接触ICタグ製造を目的とした新規有機導電材料の研究開発\*1

上條 幹人・右泉 直子・三井由香里・三神 武文・倉本 憲幸\*2・桑原 哲夫\*3・田中 克郎\*4  
細田 正和\*4・阿部 真也\*4・村松 美穂\*4・土屋裕美子\*4・坪井 良平\*5・加藤 宗宏\*5  
渡部 貴広\*5・鈴木 賀弘\*6・深沼 智\*6・浦田 泰志\*6

## Research and development of new organic conductive material on manufacturing non-contact IC tag

Mikito KAMJO, Naoko ARIIZUMI, Yukari MITSUI, Takefumi MIKAMI, Noriyuki KURAMOTO,  
Tetsuo KUWABARA, Katsuo TANAKA, Masakazu HOSODA, Shin-ya ABE, Miho MURAMATSU,  
Yumiko TSUCHIYA, Ryohei TSUBOI, Munehiro KATO, Takahiro WATABE, Yoshihiro Suzuki,  
Satoshi FUKANUMA and Yasushi URATA

### 要 約

非接触ICタグは次世代のデータキャリアとして期待されている自動認識技術の一つである。本研究では産学官の連携のもと、非接触ICタグに使用するアンテナ部を、有機導電材料であるポリアニリンをもとにした紫外線硬化型インキを用いて、印刷技術により製造することを目的とした。この研究開発において、紫外線硬化型インキの導電性の向上が課題であったが、インキのみでは抵抗率を $900\Omega/\square$ 以下にすることが困難であった。そこで、インキ印刷面上に無電解銅めっきを施し、導電性の向上について検討した。その結果、抵抗率は $0.2\Omega/\square$ まで減少し、非接触ICタグを実用化するために十分な効果が得られた。

### 1. 緒 言

現在、物流・商流等で使用されているバーコードは、リーダー（読み取り機）をコードにほぼ接触させなければ情報を読み取ることが出来ず、また読み取りの誤作動も多い。時間帯によってスーパー・デパート等のレジが非常に混雑するのは、このバーコードを1点1点スキャンしなければならないことや、コードが汚れていたために起こる誤作動などに原因がある。これらの解決方法として非接触で複数の商品を計数する非接触ICタグがある。非接触ICタグは、RFID（Radio Frequency Identification：無線を用いた自動認識）技術を利用した製品（以下、RFIDタグとも表現）で、ICチップと、ICチップに電流を供給するアンテナで形成されており、電波を媒体とするため非接触状態での情報のやり取りができ、一括読みとりおよび一括書き込みが可能で

ある。そのため、スーパー等のレジへの利用の他、セキュリティ分野（人退室等）、交通分野（鉄道乗車券等）、不正防止（図書館・レンタル産業、物流分野（製品入出庫管理））への応用が期待される。現在、RFIDタグのアンテナ部は、金属やアモルファス材料などが利用されている方式と、カーボンインキや銀ペーストインキを用いた印刷方式がある。近年、このような技術に関する研究は数多く行われており、進んできてはいるが、現在のタグの価格は依然として30円～100円と高額であり、普及の妨げとなっている。そこで、アンテナを安価に製造することが課題であるが、アンテナパターンを自由に作ることができる印刷方式が最良であると考えられる。しかしながら、現状のカーボンインキや銀ペーストインキでは、インキの乾燥に時間がかかることやコストの問題などで実用性に乏しい。

本研究開発では、有機導電材料であるポリアニリンをもとに紫外線硬化型インキ（以下、UVインキと表現）を合成し、印刷によりアンテナ部分を作成することで安価なRFIDタグを製造することを目的としている。この方法では、金属アンテナ材料と比べて焼却処分が容易であることや、カーボンインキを使用する場合などに比べて有機溶剤等を使用しないので環境負荷が少ないなどの利点がある。

\*1 即効型地域新生コンソーシアム研究開発事業で実施した

\*2 山形大学大学院理工学研究科（山形県米沢市城南4-3-16）

\*3 山梨大学工学部（山梨県甲府市武田4-3-11）

\*4 （株）マルアイ（山梨県西八代郡市川大門町2603）

\*5 合同インキ（株）（大阪府大阪市生野区鶴橋1-6-6）

\*6 （株）萬盛スズキ（兵庫県神戸市長田区神楽町3-12-1）

有機導電材料としては、ポリアニリンの他にポリピロール、ポリアセチレン等があり、これらを用いた回路パターン形成に関する研究が大阪らによって行われている<sup>21)22)</sup>。本研究では、山形大学、山梨大学による顔料の研究、(株)マルアイの顔料合成、合同インキ(株)によるUVインキの作成により抵抗値 $900\Omega/\square$ のインキが完成した。しかし、RFIDタグとして実用するにはインキの抵抗率を $100\Omega/\square$ 以下にする必要があるが、今回作成したUVインキのみでこれ以上の抵抗率の向上は困難であることから、当センターではめっき技術を応用して、インキ印刷面上に無電解めっきを行い、導電性を向上させる方法を検討した。

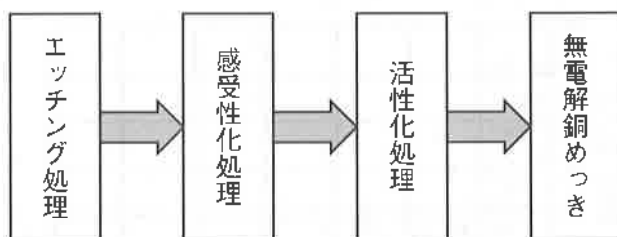
## 2. 実験方法

### 2-1 試験片

$28\times 50\times 2\text{ mm}$ のガラス上に導電性UVインキをスクリーン印刷したものを試験片とした。試験片の抵抗率は $1\times 10^4\Omega/\square$ であった。UVインキは、(株)マルアイで1Nの塩酸内でアニリン0.1M、ドデシルベンゼンスルホン酸0.05Mの条件でポリアニリン系顔料を合成し、合同インキ(株)で、この顔料とUV硬化樹脂(ノボラック系エポキシ変性アクリレートオリゴマー)を1:0.8の割合でニードル内で2時間フラッシングした後、モノマー、光重合開始剤を加えてインキ化したものを用いた。

### 2-2 無電解銅めっき皮膜の形成

無電解銅めっき皮膜の処理工程<sup>23)</sup>は、試験片に対して、エッチング処理、還元剤による感受性化処理、触媒溶液による活性化処理、銅めっき処理という手順で行った。処理工程のフロー図を以下に示す。



無電解銅めっき処理工程フロー図

使用した薬品はすべて市販の特級品である。エッチング液としては、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、塩酸、硫酸、硝酸の水溶液を用いた。感受性化処理には還元剤として塩化第一スズ、亜硫酸ナトリウム、シュウ酸、過酸化水素の各水溶液について検討した。還元剤処理後、活性化処理として触媒の塩化パラジウム水溶液に浸せきした。銅めっき液は(株)ワールドメタル社製のMCU-AHSとMCU-BHSの混合溶液を使用した。めっき液

量は $500\text{ ml}$ で3回の使用で更新した。

銅めっき皮膜の評価は、抵抗率(株)ダイアインストルメント製 Loresta-Gp)、SEM(日本電子(株)製 JXA-840A)およびビデオマイクロ(株)ハイロックス製 HI-SCOPE KH-2400P)の観察、膜厚測定(セイコーインストルメント(株)製 SFT-7200)、およびグロー放電発光分光分析装置(GD-OES、愛宕物産(株)製 JY5000RFPSS)による表面および深さ方向の分析によって行った。

## 3. 結果および考察

### 3-1 エッチング液の検討

エッチング液として、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、塩酸、硫酸、硝酸について所定の濃度の水溶液を用いて検討した。その結果、酸性溶液(塩酸、硫酸、硝酸)を用いてエッチング処理を行った場合、最後のめっき工程で銅の析出にむらがあり、均一なめっき皮膜の形成ができなかった。また、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムを溶解させた塩基性水溶液を用いた場合も同様に良好な銅の析出が得られなかった。

一方、水酸化ナトリウムの水溶液をエッチング液として用いて銅めっきを施したところ、全面に銅の析出がみとめられ、良好なめっき皮膜が得られた。これはUV硬化樹脂がアルカリ性溶液に侵されやすいためではないかと考えられる。また、水酸化ナトリウム水溶液の濃度についても検討したところ、1%程度で十分な効果が得られることがわかった。なお、1%以下の濃度についても検討したが、このような低濃度の溶液でエッチング処理を行うと、最終的なめっき工程でめっきが良好につかず不十分であった。このことから、水酸化ナトリウム水溶液のエッチング液として有効な濃度は1%程度が下限であると思われる。これらの結果を基に、以降の実験では1%水酸化ナトリウム水溶液をエッチング液として使用した。

### 3-2 前処理 (1) 感受性化処理の検討

エッチング処理後、銅めっきを析出しやすくするために感受性化処理として還元剤に浸せきした。還元剤として塩化第一スズ、亜硫酸ナトリウム、シュウ酸、過酸化水素の各水溶液について検討したところ、塩化第一スズを用いた場合のみに、めっき工程で銅の析出が良好であった。また、塩化第一スズ水溶液の濃度は0.1%程度で十分な効果が得られた。よって以降の実験では0.1%塩化第一スズ水溶液を還元剤として使用した。

### 3-3 前処理 (2) 活性化処理の検討

還元剤処理後、活性化処理として触媒の塩化パラジウム水溶液に浸せきした。塩化パラジウムは高額であるため、コスト削減を考慮し、濃度について検討したところ、0.05

%程度の低濃度で十分な効果が得られることがわかった。よって以降の実験では0.05%塩化パラジウム水溶液を触媒溶液として使用した。

### 3-4 各前処理時間の検討

エッチング処理、感受性化処理および活性化処理における水酸化ナトリウム水溶液、塩化第一スズ水溶液、塩化パラジウム水溶液へのサンプル浸せき時間について検討した。各処理液への浸せき時間を5秒、15秒、30秒、60秒と変化させ、銅めっきの析出状態を観察したところ、いずれの処理工程においても15秒以上の浸せきを行うことで良好な銅めっき皮膜の形成が認められた。この結果から、以降の実験では、水酸化ナトリウム水溶液、塩化第一スズ水溶液、塩化パラジウム水溶液への浸せき時間をすべて15秒とした。

### 3-5 銅めっきの膜厚および抵抗率の評価

3-1~3-4の結果に基づき、前処理を行った後、銅めっき処理を施した。銅めっき液の温度は20℃、30℃、40℃のものを用意し、また、浸せき時間も30秒から300秒の間で変化させ、銅めっき皮膜の評価を行った。

図1にめっき時間と膜厚の関係について示す。この図より、めっき時間を長くしていくに従って被膜の膜厚も厚くなり、30秒から230秒付近まではほぼ比例関係にあることが明らかとなった。230秒から250秒以上では膜厚の増加量が著しく低下し、300秒の浸せきでは0.2 $\mu$ m以上の銅めっき皮膜が形成された。また、銅めっき浸せき後30秒間はほとんどめっきの析出が得られず、この反応には時間的な律速段階が認められた。一方、めっき浴の温度については、20と30℃の場合と比較すると、めっき浴の温度が上昇しても膜厚の増加は見られなかった。また、40℃のめっき液を用いて実験した場合は、皮膜の色調に強い光沢がみられたが、液の分解が早く再現性が得られなかったので、データは示さない。

図2はめっき時間と抵抗率の関係について示す。これより、めっき時間が長くなるほど抵抗率は対数関数的に減少し、導電性が良好になることがわかる。また、120秒以上の銅めっき液への浸せきにより皮膜の抵抗率は $10^4\Omega/\square$ から $10^1\Omega/\square$ オーダーに大幅に改善された。さらに、この図2からも明確なように、めっき液の温度(20℃、30℃)によらず抵抗率はほぼ同等となっている。よって、図1、図2より20℃~30℃の温度の範囲では温度に影響されないと考えられ、このことはめっき工程における正確な温調制御を必要とせず、工程管理を容易なものにすることができる。

図3に膜厚と抵抗率の関係をあらわす分布図を示す。これより、膜厚の増加に伴い抵抗率が低下する傾向が見られ

る。

これらの結果から、UVインキの導電性を向上し、RFIDタグアンテナとして必要とされる抵抗値である $100\Omega/\square$ 以下にするには、無電解めっきの形成によって大幅に改善され、 $10^1\Omega/\square$ オーダーの抵抗率も120秒のめっき時間で十分得られることも明らかとなった。

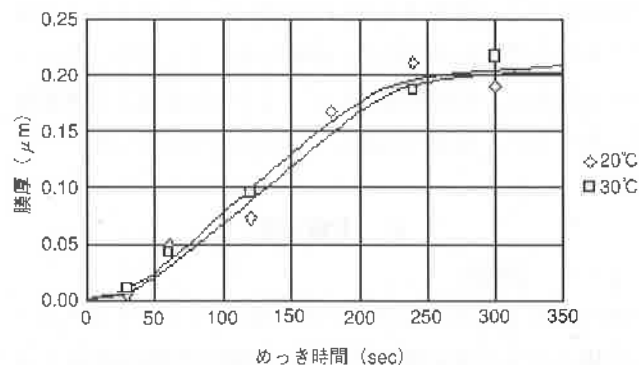


図1 めっき時間と膜厚の関係

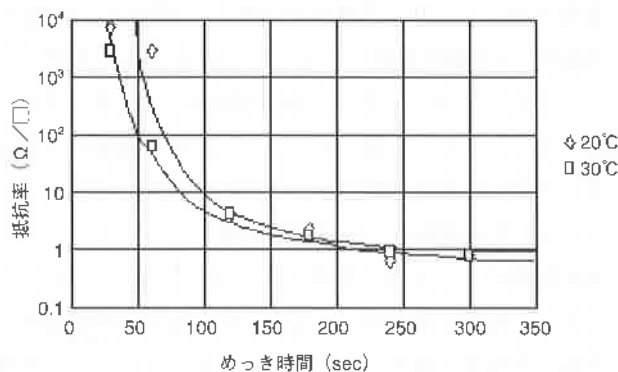


図2 めっき時間と抵抗率の関係

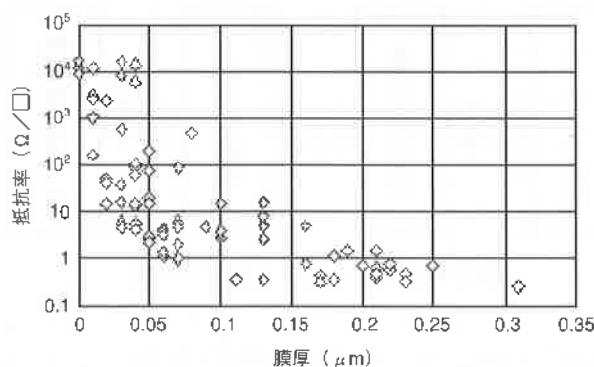


図3 膜厚と抵抗率の関係

### 3-6 めっき皮膜の表面観察

図4は、未処理の試験片と0.01 $\mu$ m、0.06 $\mu$ m、0.20 $\mu$ mの膜厚で銅めっきが施された試験片の全体写真を示す。また、これらの皮膜の色調を測色計で測定し、分光反射率曲線<sup>6)</sup>で表した結果を図5に示した。このように導電性イン

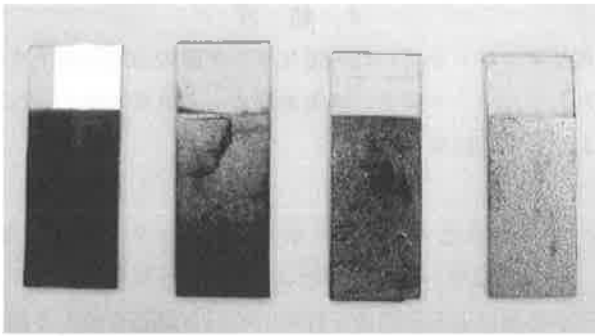


図4 全体写真

(左から処理前, 0.01 μm, 0.06 μm, 0.20 μm)

キを塗布した表面は、反射率 5% の黒緑色を示すが、銅めっきの膜厚が増加するに従って反射率が增大し、銅色の強い色調を示した。0.2 μm の皮膜は 550nm から 700nm 付近で反射率が增大する銅色特有の分光反射率曲線となることがわかった。

さらにめっきの析出状況をビデオマイクログと走査電子顕微鏡により観察した。図6～図9には、ビデオマイクログによる50倍の表面観察写真を示す。図6に示すように導電性UVインキをスクリーン印刷によって印刷した表面は、紫外線を照射した乾燥時に発生したガスの抜け穴が見られた。その抜け穴の具合が全体に格子状の模様となっていた。図7～9はめっき皮膜の析出状況を示すが、めっき皮膜が厚くなるに従って格子状は光の反射によって大きく強調されていた。図10～図13には、電子顕微鏡によるめっき皮膜の表面観察写真を示す。図10はめっき処理を施していない、未処理の試験片であり、全面に渡り 50～100 μm の空隙がみとめられた。一方、図11～13はインキ表面に銅めっき皮膜を形成させた試験片であり、それぞれ 0.01 μm (図11)、0.06 μm (図12)、0.20 μm (図13) の膜厚の皮膜を示している。これらの図から明確なように、めっき皮膜を形成することにより空隙が埋められていく様子がみとめられる。0.01 μm の膜厚ではまだ大きな空隙がみられるが、0.06 μm から 0.20 μm になると空隙が小さくなっている。このことが表面の欠陥を改善し、導電性の向上と銅色の色調をもたらしたものと考えられる。

めっき表面および深さ方向の分析を行うために、真鍮上にポリアニリン系インキを塗布したサンプルを作成し、その上に無電解めっきを施した。GD-OESによりめっき形成前後のサンプルについて分析した結果を図14、図15に示す。その結果、図14からわかるように、めっき前のサンプルの表面には主にインキのC, H, Sが検出された。また、図15に示しためっき後のサンプルからは被表面にCuが検出され、インキ上への銅めっき皮膜の形成が確認された。

3-7 タグアンテナ印刷面へのめっき処理

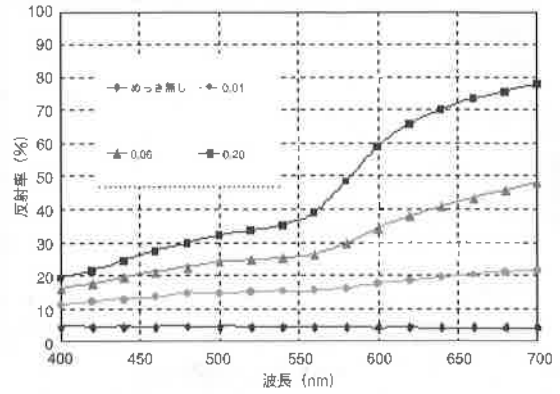


図5 分光反射率曲線

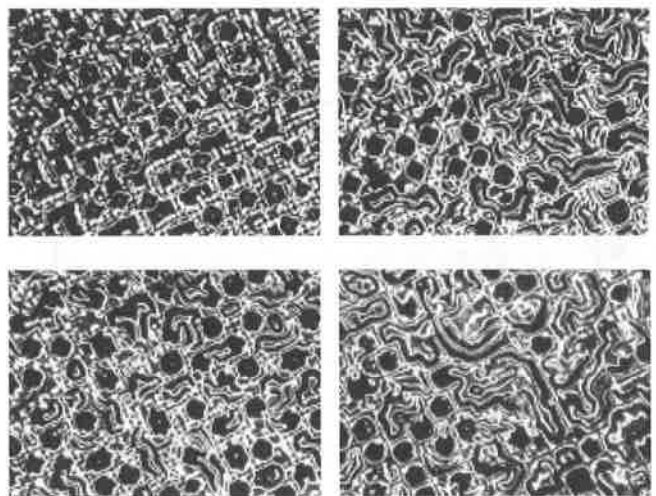


図6 (左上) ビデオマイクログによる観察写真 (処理前)  
 図7 (左下) ビデオマイクログによる観察写真 (0.01 μm)  
 図8 (右上) ビデオマイクログによる観察写真 (0.06 μm)  
 図9 (右下) ビデオマイクログによる観察写真 (0.20 μm)

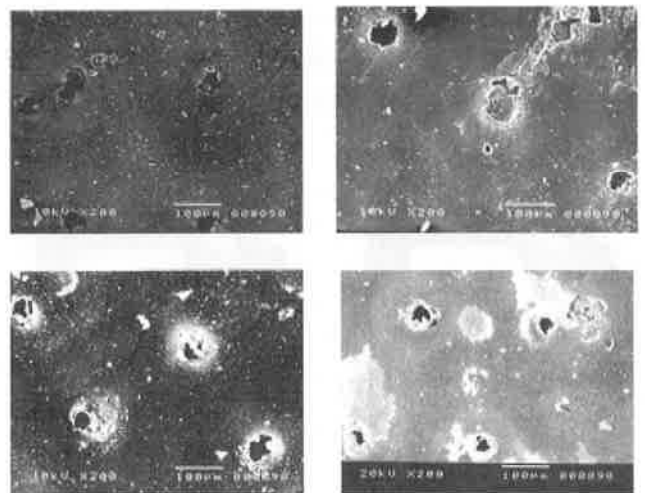


図10 (左上) SEMによる観察写真 (処理前)  
 図11 (左下) SEMによる観察写真 (0.01 μm)  
 図12 (右上) SEMによる観察写真 (0.06 μm)  
 図13 (右下) SEMによる観察写真 (0.20 μm)

#### 4. 結 言

ポリアニリンを用いた導電性インキ膜の導電性向上を目的として、インキ膜上に無電解銅めっき処理を施し、以下のような実験結果を得た。

- 1) 1%水酸化ナトリウム水溶液でエッチング処理後、0.1%塩化第一スズ水溶液次いで0.05%塩化パラジウム水溶液による前処理を行い、めっき処理を施すと銅の析出が良好であった。また、エッチング液および各前処理液への浸せき時間は15秒で十分だった。インキ膜に銅めっきを施すことによりインキ膜の空隙が埋められた。
- 2) めっき液への浸せき時間を長くするほど膜厚は増加し、抵抗率は低下した。また、120秒以上の浸せきで101  $\Omega/\square$ オーダーの抵抗率が得られた。
- 3) めっき液の温度は20℃～30℃の間では、膜厚や抵抗率に影響しない。

#### 参考文献

- 1) 戸嶋直樹, 田柳順一: 機能材料, 5, 11 (1990)
- 2) 大西保志, 成瀬勉, 木村和幸, 夏目光洋: 日本化学会誌, No.9, 601 (1999)
- 3) 大西保志, 夏目光洋, 高子敏幸, 吉元昭二, 木村和幸: 日本化学会誌, No. 6, 419 (2000)
- 4) W. S. Hoang, M. Angelopoulos, J. R. White, J. M. Park: Mol. Cryst. Liq. Cryst., 189, 227 (1990)
- 5) 全国鍍金材料組合連合会: めっき技術ガイド, クリキ企画印刷, p284 (1996)
- 6) 蓮藤昌敏, 横田又彦, 小川仁志: ぶんせき, No. 1, 9 (2002)
- 7) 上條幹人, 勝又伸行, 口原政彦, 児島弘直: 表面技術, 50, 738 (1999)

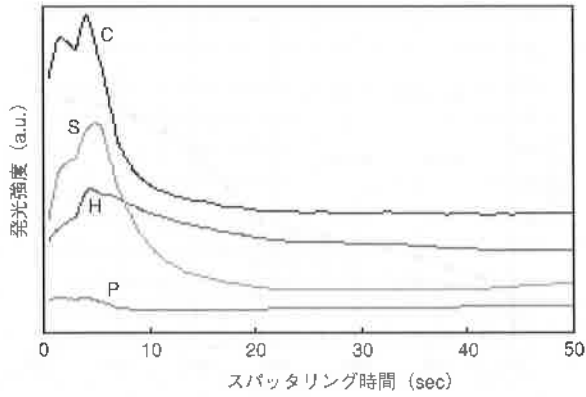


図14 めっき前サンプルのGD-OES分析

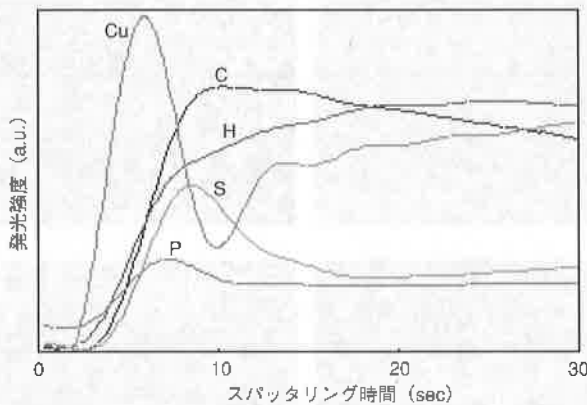


図15 めっき後サンプルのGD-OES分析

ガラス上に導電性インキを使用してタグアンテナを2-1の試験片作成の条件で印刷した試料を作成した。このアンテナ上にエッチング処理(1%水酸化ナトリウム水溶液に15秒浸せき)、感受性化処理(0.1%塩化第一スズ水溶液に15秒浸せき)、活性化処理(0.05%塩化パラジウム水溶液に15秒浸せき)、および銅めっき処理(めっき液に120秒浸せき)を行った。図16にその結果を示す。このようにインキ上には銅めっきが良好に析出していることがわかる。

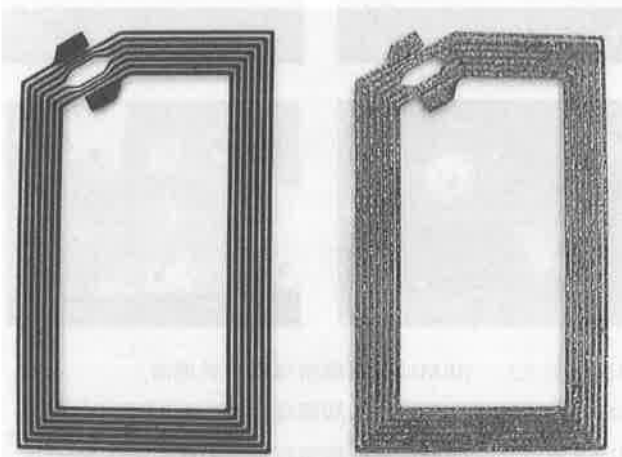


図16 めっき処理前後のタグアンテナ