

インクジェット隔壁材料としての BKレジスト

東京応化工業(株) 内河 喜代司*

Kiyoshi Uchikawa

1. はじめに

液晶ディスプレイは薄型テレビや携帯電話のディスプレイとして確実に定着し始めている。プラズマディスプレイや有機ELディスプレイなど、その他のディスプレイも同様に性能向上が図られているが、液晶ディスプレイはまさに本命と言える。

液晶ディスプレイは白色のバックライトをTFTによるスイッチング素子を経由し、カラーフィルター(CF)によってRGB3色に色分けしている。これらのカラーフィルターに不可欠なのが、ブラックマトリクスである。ブラックマトリクスは、数年前まではクロムが使用されていたが、現在ではその多くがブラックレジストとなっている。

薄型ディスプレイとしての競争が激化しているディスプレイ業界において、高精細、高色表示、大型化などの高機能化による差別化戦略も相変わらず重要なポイントではあるが、フルハイビジョンまで登場した現在、もう1つの重要なポイントはコストである。しかしながら、液晶ディスプレイにおいては他のディスプレイに比べて総コストに対して材料が占める割合が高く、原油高などによる素材の値上がりの影響が大きくなっており、原材料の値引きによるコスト削減は限界にきている。そこで、工程削減によるコストダウンの1つの手法として、インクジェット(IJ)でのCF形成ということが考えられてきている。ブラックレジストで隔壁を形成してRGBのインクをIJで打ち込

んでいく技術である。現状においてはIJを適用する場合、その精度の問題から画素サイズが比較的大きな大型テレビ用が主なターゲットとなる。

この手法において、ブラックレジストはその基本的な画像形成性能に加えて、IJで形成される画素RGBを、効率良く高品質で形成するための隔壁材料としての性能を併せ持つ必要がある。

2. 液晶ディスプレイ(LCD)用ブラックレジスト

2.1 クロムBMと樹脂BM

LCD用のブラックマトリクス(BM)は当初、金属クロムにて形成されていた。安定で解像度の高いポジレジストを利用してエッチング加工することで、高精細にも対応できていた。また、金属クロムの反射率が問題となると2層、3層クロムなど酸化物を積層したタイプなども現れて、当初のLCDにおいてはほとんどのBMはクロムにて作られていた。

一方、ブラックレジストは重合系のネガレジストに黒色の顔料を分散して混合することで高い遮光性を出し、フォトレジストのパターニングでそのままBMを形成できるという、画期的なコンセプトを持っていた。これをクロムBMに対して樹脂BMと呼んでいた。しかしながら、当初は遮光性も低く、パターニング性、現像性、感度なども十分なものではなく、量産適用は難しいものであった。近年その性能向上はめざましく、現在ではBMのほとんどはブラックレジストにて作られるようになっている。

* 東京応化工業(株) 開発本部 先端材料開発2部
〒253-0114 神奈川県高座郡寒川町田端1590
☎0467(75)2151 k-uchikawa@tok.co.jp

2.2 ブラックレジストの組成

ブラックレジストの組成は、樹脂、モノマー、重合開始剤、顔料分散液となっており、いわゆるカラーレジストと同じような組み合わせとなっている。樹脂としては、カルド樹脂と言われる多官能で3次元構造を持つ樹脂や、低分子量のアクリル樹脂などが広く使われている(図1)。また、重合開始剤としては、アミノケトンやオキシム系など高感度なものが上市されており、選択枝が広がってきている¹⁾(図2)。

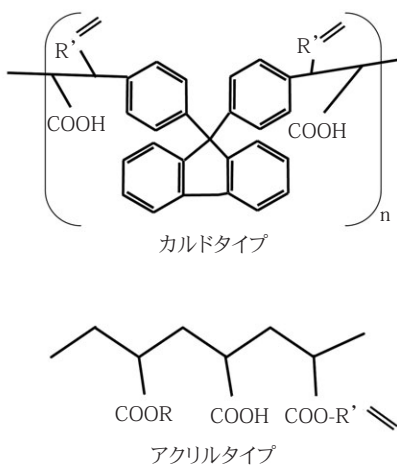


図1 ブラック用の樹脂

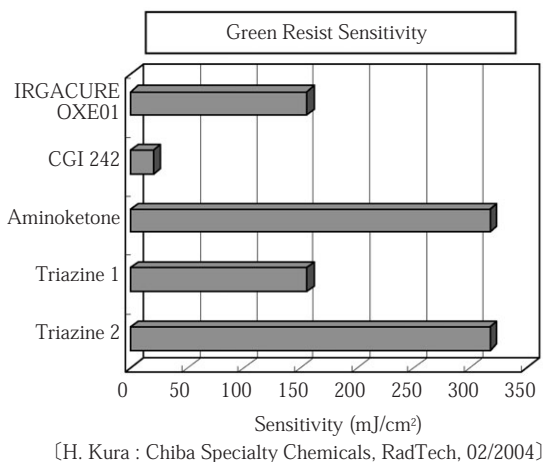


図2 各種光重合開始剤の感度

3. インクジェット(IJ)-RGBインク用の隔壁材料

3.1 隔壁材料としてのブラックレジスト

IJがLCD用CFに応用される場合、BMはそのブラックとしての性能の他に、RGBのインクをきれいに画素内に収める隔壁材料としての機能が必要となる。

IJ用のRGBインクはカラーレジストをベースとしており、濃度は20%程度となる。IJノズルから効率よく描画するためには、この程度の濃度が適性である。一方、隔壁用のブラックには、撥インク性を付与していく必要がある。

LCD用のCFではその平坦性が重要な要素となる。液晶の特性上、配向の方向性はその面の平坦性に依存しており、平坦性が悪いと配向のずれが生じ、コントラストの低下などの原因となることがある。20%の濃度のRGBインクで隔壁材料を含めて平坦性を出すには、IJ直後のウェットの状態では隔壁材料の高さに対して、大きく上に盛る必要がある。その状態から乾燥・硬化することで初めて出来上がりの平坦性を維持できることになる。隔壁材料に撥インク性がなければインクの溢れが生じ、CFを形成することはできない。隔壁材料には撥液性が必須である(図3)。

3.2 IJ用ブラックレジストの特性

IJの隔壁材料としては撥液性が必要であるが、ブラックレジストの画像形成を考える場合には、まず必要な特性として厚膜形成がある。一般的なLCD用のCFでは、BMの膜厚は1μm程度である。フォトリソグラフィーでRGBを形成する場合、どうしてもBM上にオーバーラップさせる必要がある

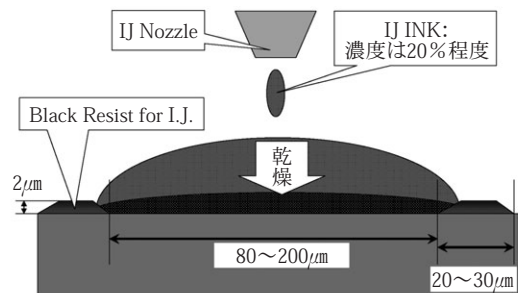


図3 インクジェット法の模式図

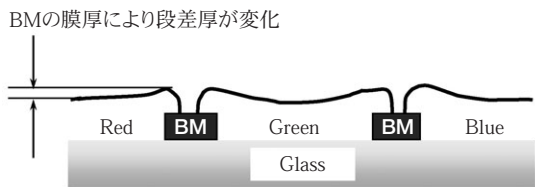


図4 フォトリソRGBのCFの模式図

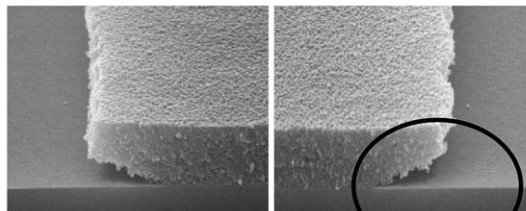
るため、BMの膜厚はなるべく薄くする必要がある(図4)。しかしながら隔壁用のブラックレジストの場合は、上述のようにインクを溜める必要があることから、膜厚は $2\mu\text{m}$ 程度が適正となる。

ブラックレジストを厚膜でパターンニングする場合、プロファイル形状を維持すること、OD値が上がり過ぎないようにすることが必要となる。光学濃度であるOD値は膜厚に正比例するため、膜厚が2倍になればOD値も2倍となる。OD値が上がり過ぎると露光時の光が膜の下部まで届かず、プロファイル形状が逆テーパーとなりやすい。RGBのインクがテーパの下に入りきらず気泡のもとになったり、平坦化を阻害したりすることがある(写真1)。

厚膜でもストレートなプロファイル形状と、適正なOD値を持つブラックレジストが、まず必要となる。

3.3 撥インク性能

上述のようにIJを利用したCFの出来上がりの平坦性を維持するためには、RGBをIJした時のウェットの膜厚が、BMを大きく超える必要がある。この時にブラックに撥液性がないと容易に溢れて



逆テーパ形状

写真1 ブラックレジストの逆テーパ形状

しまい、CFを形成することは不可能となる。また、現状のLCD用のカラーレジストでも、テレビ用の高色度を実現するには乾燥時の膜厚は $2\mu\text{m}$ 程度が必要となっており、RGBインクも同様に色度の側面からも同程度の膜厚が必要である。

通常、撥液性の指標としては接触角がある。一般的に接触角と言えは水を使用して、基材表面に滴下して、その親水度合いを測定する機会が多いが、IJ用の場合には同様の測定方法を利用し、水の代わりに溶剤を滴下する。

実際のIJ時の撥液性能を考えた場合、その測定される接触角は2つの要素に分けることができる。インクがBMを乗り越えないための静的接触角と、滴下されたインクがIJ装置の誤差により、BM表面上にかかってしまった時に画素内に滑り落ちる特性、動的接触角である。静的接触角は普通の接触角計にて測定できる。また、動的接触角は転落角と呼ばれる滴を載せた基板を傾けて行き、滑り落ち始める角度を測定することで評価できる(図5)。

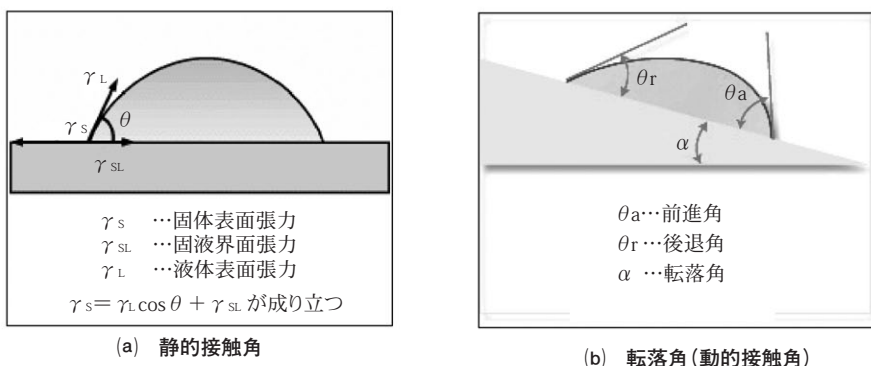
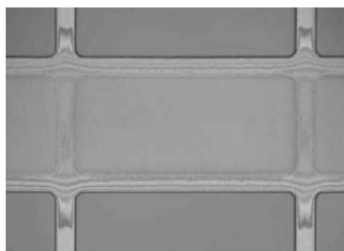


図5 接触角の測定法



(a) 撥液性のない一般的なブラックレジスト



(b) 撥液性を付与したブラックレジスト

写真2 撥液性の有無によるインクジェット特性

IJ用隔壁材料の接触角を測定する場合には、通常PGMEAを使用する。その場合のブラックレジスト表面の必要な接触角は 40° 以上と言われている。通常のフォトリソRGB用のブラックレジストで作成されたBMでは、PGMEAの接触角は 5° 程度である。この状態では、インクは画素内には留まらず大きく溢れてしまう（写真2）。

3.4 CF_4 プラズマによる撥液性付与

これら隔壁用BMに撥液性を付与する一般的な方法として、 CF_4 のプラズマを利用する方法がある²⁾。厚膜にてパターン化されたBMに CF_4 プラズマを常圧下で照射することによって、ブラック表

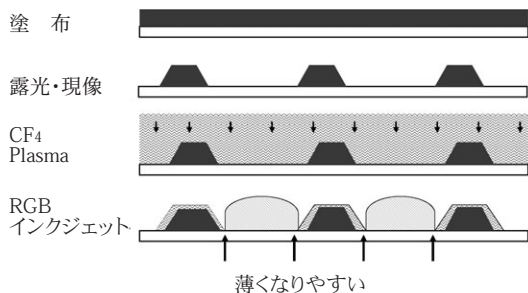


図6 プラズマによる撥液プロセス

面をフッ素化する。それによりBMに撥液性を持たせる方法である。

この場合の問題点としては、プラズマが等方向性であるために、BMパターンの側壁面まで均一に撥液化されてしまい、BM側壁部がインクをはじき、画素周辺が薄くなる現象が発生しやすくなることが挙げられる（図6）。画素周辺が薄くなると、当然平坦性は悪化してしまう。撥液性付与の微妙な調整が必要となる。

3.5 内添型撥液性ブラックレジスト

撥液性を持たせるもう1つの方法として、あらかじめブラックレジスト中に撥液成分を添加しておく方法がある。フッ素を含む界面活性剤は液状では均一に混ざり合っているが、塗布・乾燥時には移動し、膜の最上層部に偏析する特性がある。この性質を利用してあらかじめブラックレジスト中に撥液成分を入れておき、塗布乾燥時に膜表面に撥液成分を偏析させて、その後に露光・現像することでBMの表面のみ撥液化し、逆に側壁部をインクになじませることで平坦性を大幅に向上させることができる（図7）。

しかしながらブラックレジストに撥液成分を含有させる場合、多くの問題を解決する必要がある。現像遅延、パターンの直進性、異物などである。ブラックレジストは通常、極薄いアルカリにて現像する。したがって、表面の親水性に影響されやすい。表面が撥液化された場合、撥水性も同時に強力に現れる。これによって現像液に対する濡れ性が悪化し、現像遅延の問題が起きる。また、同様に表面のみ現像液をはじくことから、内部が優先的に現像される現象も観察されて表面が現像で最後まで残り、それが欠けることにより直進性不良を招くことがある。また、もともと溶剤になじまない成分を液中に入れることになるので、析出

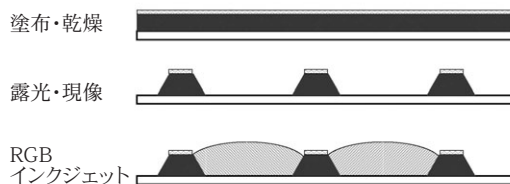


図7 内添型撥液性ブラックレジスト

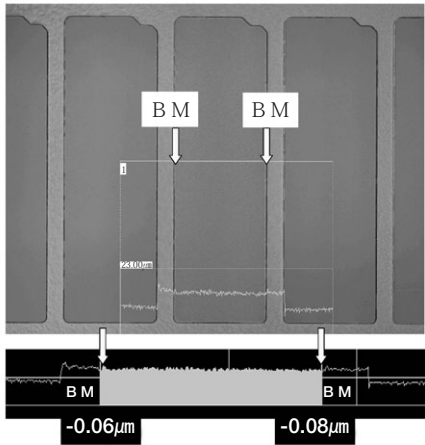


写真3 内添型撥液BMを利用したCFの平坦性

による異物なども特に注意すべき項目である。ブラックレジストの成分および撥液成分の調整をすることで解決できる。

内添型の隔壁ブラックレジストを用い、4.5世代のガラスを採用してIJにてRGBを形成したカラーフィルターで、画素内平坦性を検証した。平坦性はカラーレジストを用いたCFと比べて遜色ないものとなっている（写真3）。

4. まとめ

上記のことから、以下のような結論が得られた。

- ①LCD用CFでIJを適用するには、形成されたBMに撥液性を持たせる必要がある。
- ②撥液性を付与する方法は、BM形成後にプラズマにより表面をフッ素化する方法と、撥液性を有する内添型のブラックレジストを用いる方法がある。
- ③内添型のブラックを使用することで、隔壁の上部のみ効率的に撥液性を付与することができ、隔壁の側壁部のインクの塗れ性は維持されるため、RGBインクが均一に広がり、画素内平坦性を大幅に向上させることができる。

内添型のブラックレジストを使用することで、フォト法であるRGBカラーレジストで作られるCFレベルの平坦性が実現でき、IJ法のCFは本格的な実用化段階に入っていくだろう。

参考文献

- 1) H.Kura : Chiba Specialty Chemicals, RadTech.(02/2004).
- 2) 『大気圧プラズマの生成制御と応用技術』, Science & Technology Co., Ltd.