

ブラックマトリクス用レジストの現状と動向

東京応化工業(株) 先端材料開発2部 信太 勝

1. はじめに

ブラックレジストはRGBレジストに比較して紫外線透過率が低いことから、その技術的なハードルは非常に高いものである。そのため、樹脂ブラックマトリクス(BM)レジストの市場への登場は、RGBレジストより数年遅れた1993年以降のことである。それまでは、金属Cr膜をナフトキノンポジレジストでエッチングする方式が採られていた。Cr-BMは半導体用で使用されてきた完成度の高いポジレジストを使用することで歩留りが高く、2000年初頭までは主流な方式であった。

しかし、ブラックレジストは高抵抗値の必要なIPS用途で開発が進められ、2000年代に入ると、不可能と考えられていた150mJ/cm²程度の感度とOD値3.5以上をすでに達成していた。また、画面の表示性能の向上とともにバックライトの高輝度化が進むにつれ、Cr-BMでは内部反射が問題視されてきた。さらに、RoHS指令によってカラーフィルタ(CF)中のCr含有が懸念されるようになってきた。これらの理由から反射率が低くCrフリーであるブラックレジストが採用されるようになり、現在ではTV用パネルのほとんどがブラックレジストを使用している。

現在ブラックレジストの特性は、感度100mJ/cm²、OD値4.0程度である。今後、量産が始まる工場は第8世代(2200×2400mm)、第10世代(2850×3050mm)のサイズであり、パネル単価削減のための大型化が進んでいる。その結果、ステップ露光方式において、スループットの問題が発生するため、さらなる高感度化が要求されている。また、表示品位の向上に向けてブラックレジストには4.5以上のOD値も必要とされつつある。

さらにLCD-TVの価格下落に伴い、より低コストでCFを生産できるインクジェット方式が確立されてきた。本稿では前述の市場ニーズに対応したブラックレジストの現状と動向について概説する。

2. ブラックレジストのテーパ角度調整と高OD値化

近年では、表示品位向上のために高輝度化が求められており、これに向け様々なバックライトの開発が進められている。しかし、このバックライト技術の革新により、CFの光漏れ現象が発生するようになり大きな問題となっている。この光漏れ現象については、BM膜とRGB膜が重なることでBM膜の厚さ分の盛り上がり段差が発生し、この盛り上がり段差が原因となり、液晶の配向が画素内で不均一となって、光漏れを引き起こすと考えられている。現在はこの光漏れを、物理的な研磨工程の導入やオーバーコートを実施することで対策している。

しかし、1工程増えることでの歩留りへの影響と市場価格の下落に伴い、前述の工程を省いた新たな2種類の方法が鋭意検討されている。

1つはBMのテーパ形状をなだらかにする方法である。この方法ではBMの必要OD値は3.7/μm前後であり、遮光成分であるカーボンの含有量を抑えることが可能となる。そのため、BMレジストの設計がしやすく、現像マージンが有利となってフォトリソグラフィ工程において高い歩留りが期待できる。テーパ角度は20度以下が要求されている。角度は低い方が好ましいが、OD値と両立させたレジスト設計が難しい。Postbake(220 30min Oven)工程でブラックレジストをフローさせるが、各種特性を維持したままレジスト成分の低分子量化設計をすることが技術的なハードルとなっている。また、この方式にはテーパ形状の量産レベルでの制御しにくさや、テーパ部分のOD値が低いことから光漏れが発生する可能性があるというデメリットがある。

もう1つはBMの膜厚を薄くする方法である。樹脂BMレジストのOD値を上げることにより、BMの膜厚を薄くすることで段差を低くする手法である。現在、量産レベルでは膜厚約0.9μm、OD値4.6/μm以上のBMレジストの使用が開始されつつある。最新状況としてはOD値5.0/μmを上回るタイプの開発がすでに終了している

状況であり、さらなる高OD値化に向けて研究が進んでいる。高OD値化によりRGB盛り上がり段差は抑えられるが、樹脂BMレジストには今までにない高度な技術が必要とされるため、量産レベルでの信頼性、安定性が今後求められてくるであろう(図1)。

高OD値化に伴い、最新のBMレジストには様々な新技術が盛り込まれている。BMレジストのラジカル重合による硬化反応にメインで使用される紫外線は、i線(365nm)未満の短波長光である。OD値から計算すると、塗布膜の最下部まで到達する紫外線は1万分の1にも満たない。さらにラジカル重合系の感度低下の一因である、酸素重合阻害の発生しやすい1 μm 程度の薄膜におけるパターニングが要求されるため、通常のラジカル重合系レジストに比べ、大幅な感度向上を達成する必要がある。酸素の存在下では、発生したラジカルは補足され、その結果生成するペルオキシラジカルはモノマーと反応しないので、この段階で反応が終わることとなる。

通常のラジカル重合系レジストは、光重合開始剤で反応し高分子量化した不飽和基含有モノマーが、メインポリマーに網目状に絡み合うことでゲル状になり、アルカリ現像液に不溶となる。BM用に高感度化したレジストはポリマー自体にも不飽和基を導入することで、アルカリに対し不溶になるまでの露光量を減らせるよう設計している。また照射した紫外線が、よりレジスト膜中の奥まで達するようメインポリマーの光学的特性に調整を施している。さらに光重合開始剤において

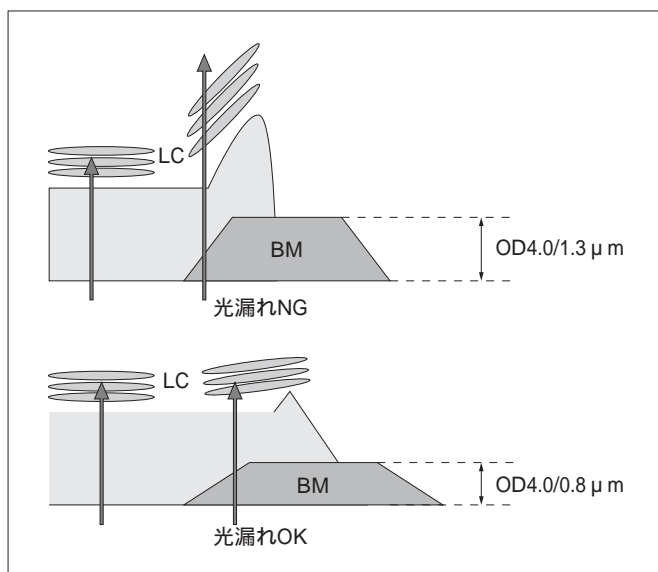


図1 BM膜厚と光漏れ不良

は、従来のアミノケトン系のものに代わって、量子収率が高く吸収波長が長波長にシフトしたオキシム系の重合開始剤が開発されている。この改良により、最新タイプのBMレジストはOD値5.0/ μm 以上でありながら60mJ/cm²以下の高感度を有する。

3. インクジェット用隔壁BMレジスト

LCDパネルのコストダウンの切り札として登場してきたのが、インクジェット方式のCFである。近年活発に研究がなされており、量産ラインに適用されつつある。近い将来、低コスト方式で検討されている他方式の印刷法やマスクレス露光機に先んじてCFラインに導入され、主流になる可能性が高いと考える。これは、インクジェット方式がプリンタ用途でほぼ完成された技術であること、また、40型以上の大型TVにおける画素サイズがインクジェットの液滴サイズや滴下精度と合致していること、さらには下地であるBM隔壁の技術レベルがインクジェット方式で必要とされる特性を十分に満足できるようになってきたためである。現在、大手メーカー数社が投資の外部発表をしている。

次に隔壁用BMに求められる特性について述べる。通常のBMレジストの膜厚が1 μm 前後であるのに対して、RGBインクと膜厚を合わせるために2 μm での設計となる。ブラックレジストで厚い膜厚でのパターニングを行うと、プロファイルがアンダーカット形状になりやすいデメリットが生じる。また、インク滴下時にBM上にインクが乗らないように、溶剤に対する高い接触角が要求される。一般的に、PGMEAに対して40度以上の静的接触角(C.A.)が必要とされている。さらには、BMレジストが現像された画素内はインクがぬれ広がるように、ガラス上接触角は5度以下になることが必須である。現像時にBMレジストの残渣が残っていると、インクのぬれ性に悪影響を与えることとなる(図2)。

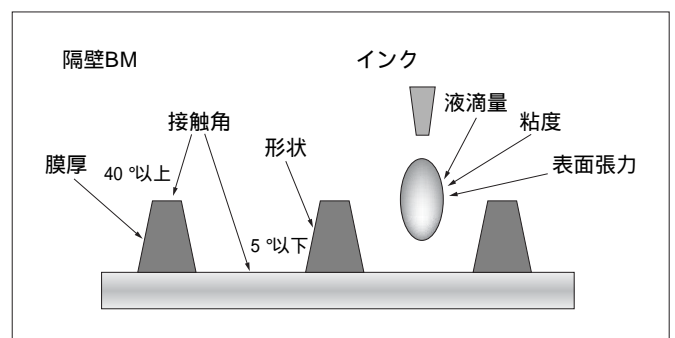


図2 隔壁BMに求められる特性

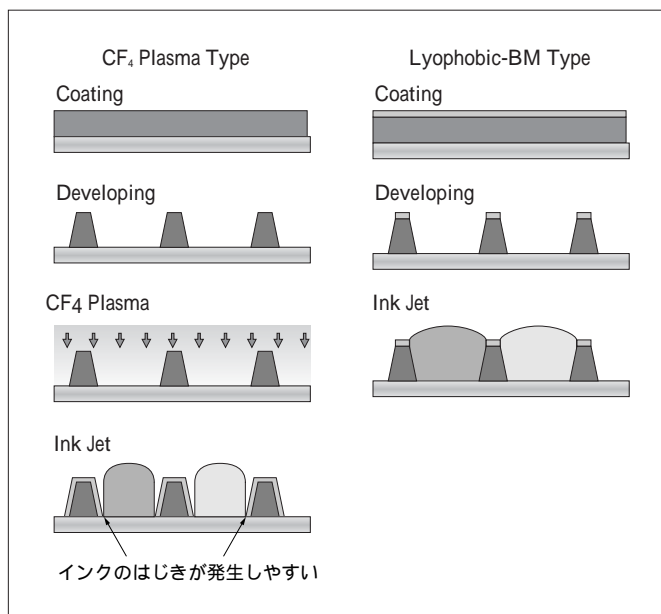


図3 CF₄ Plasma方式と内添型BM方式の比較

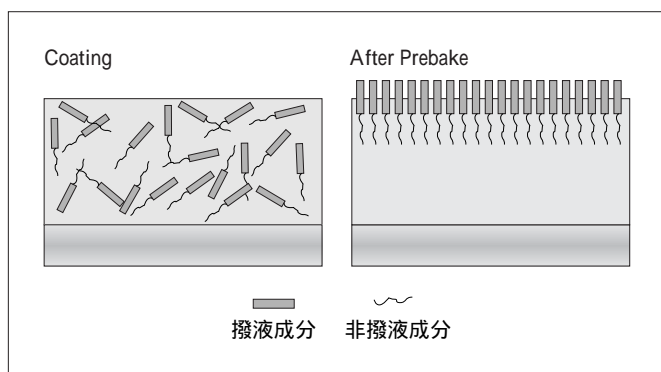


図4 撥液成分内添加型BMレジストの偏析モデル

インクジェット方式が量産化されつつある中で、隔壁用BMには2種類の方式が検討されている（図3）。

CF₄プラズマ法は厚膜でパターニングされた通常のBMレジストに、CF₄プラズマを常圧下で照射することで表面をフッ素化する方法である。この方法の問題点は、CF₄プラズマが等方向性であるためにBM隔壁の側面にまで均一に撥液化されてしまい、インク滴下時にBM側壁周辺の膜厚が薄くなる現象が生じることである。さらに、画素内のインク平坦性も悪化するため、CF₄プラズマの強度調整が重要である。また、大面積を常圧下で均一にプラズマ照射する技術も必要である。

もう1つの方法は撥液成分内添型BMレジスト法である。これは、BMレジスト中にフッ素成分を意図的に添加する方法で、Prebake時にその成分を表面に偏析させて、BM膜が完成した時点でPGMEA溶剤に対する接触

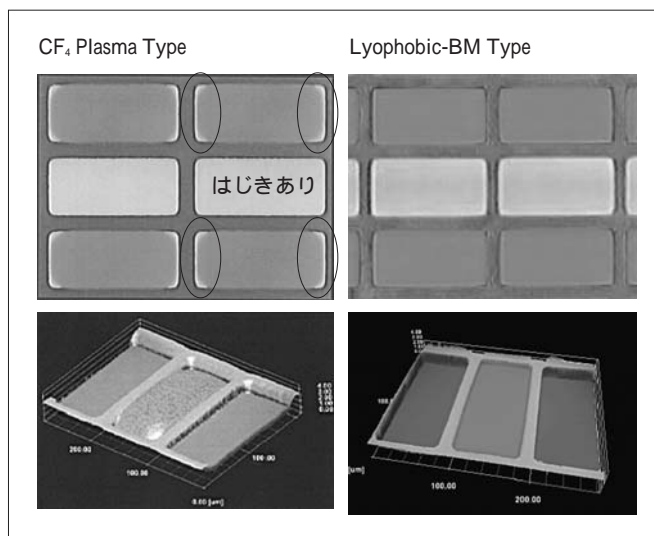


図5 CF₄ Plasmaと内添型BMの画素内ぬれ性比較

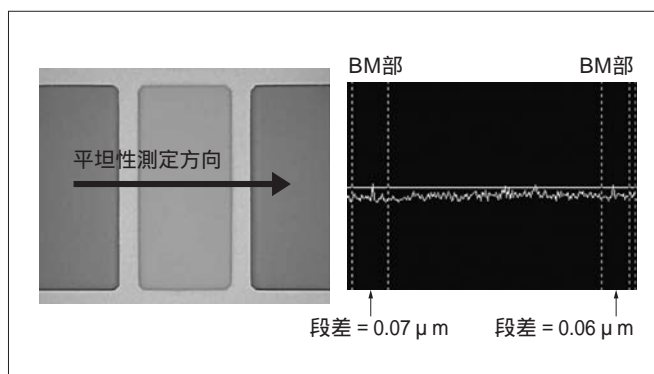


図6 画素内部平坦性特性

角が40度以上になる。表面に撥液成分が偏析するために隔壁の側面は接触角が低く、プラズマ法に比較して画素内の平坦性に対して優位性がある（図4、図5）。しかし、BMレジストに撥液成分を含有させる場合にはパターニング時に問題が生じる。それは、レジスト中に撥液成分を添加すると溶剤に対する接触角だけでなく水に対する接触角も上がるため、現像液をはじいて溶解阻害やパターニング直進性不良などが起こるといものである。現在ではこれらの問題も撥液成分とブラックレジスト成分の新規開発で解決されており、フォトリソ法のCFに比較しても遜色のない十分な画素内平坦性能を有するまでに至っている（図6）。今後のインクジェットCFを作成する上で撥液成分内添型BMレジスト法は有力な手法である。

4. おわりに

2000年代に入り、LCDパネルの生産数量は年率10%

以上の大幅な伸長を続けている。この背景には当初PDAやノートPC、モニタに限定されていたLCDパネルの用途が、表示体の本命であるTVに移り始めたことが大きな要因となる。応答速度の問題や大型化した際の歩留り（価格）が懸念されていたが、樹脂BMレジストを含めて様々な分野での革新的な技術改良が進み、今日の大きな市場がある。今後LCDパネルは表示品位の向上とともに手頃な価格となり、BRICsをはじめ、全世界で広がっていくことが予想される。性能、価格ともに優位性を出すため、樹脂BMレジストには今後も大きな役割が課せられていると認識している。

本稿では、表示品位向上のためのBMレジストの高OD値化とCFの低コスト化の大本命である、インクジェ

ット用隔壁BMレジストについての現状と動向について詳述した。今後の大型TV市場の要望に合わせて、高性能樹脂BMレジストは継続して開発されていくであろう。

参考文献

- 1) 内河喜代司：LCDブラックレジスト材料技術動向 講演資料、情報機構（2004）
- 2) 信太勝：第90回ラドテック研究会講演会、講演要旨（2004）
- 3) 信太勝：月刊ディスプレイ、Vol.12、No.10（2006）pp.31-39
- 4) 信太勝：Electronic Journal第116回Technical Seminar 2007 LCD用部材 徹底検証 講演資料、電子ジャーナル（2007）