

カラーフィルター用顔料分散インキにおけるバインダー樹脂設計

新日鐵化学株式会社 藤城光一

1. カラーフィルター用顔料分散インキの構成成分とその役割

カラーフィルター（CF）用顔料分散インキはネガタイプレジストであり、紫外線露光により硬化し、未露光部分をアルカリ現像液により除いて微細パターンを形成する。パターン形成後に加熱硬化を行い、その後の透明電極や配向膜の形成、セル組み等のプロセス耐性、さらにはパネル信頼性に耐えうる硬化物の設計を行う必要がある¹⁾。表1には顔料分散インキの構成成分がCF製造プロセスならびにパネル信頼性に寄与する程度を示した。本項では、カラーレジストならびにブラックレジストに使用されるバインダー樹脂設計について、その役割が最も発揮される、1)露光ならびに現像プロセスにおける挙動、2)熱硬化後の信頼性、に関して、フルオレン骨格を持つアルカリ現像型バインダー樹脂を中心に述べる。

更に最近では大型マザーガラスを使用した液晶TV量産が進んできており、CF用レジストに対して以下のような性能ならびにプロセス適性に対して更に要求が厳しくなっており、構成成分個々はもとより、塗膜内での複合化まで考慮した設計を進める必要がある。

- ・ 高色濃度要求に対する高濃度顔料レジスト化
- ・ 大型マザーガラスプロセス対応（例えばスリット塗工）
- ・ 高スループット（積算露光量 100mJ 未満、現像 60 秒以下、等）

表1. インキ構成成分がプロセス特性に与える影響

プロセス	代表スペック	構成成分(顔料/分散剤を除く)				
		バインダー樹脂	多官能アクリルモノ	光開始剤	溶剤	界面活性剤
スリット塗工	膜厚均一性	+			++	+
乾燥	ムラ				+	++
露光	感度	+	++	+++		
現像	線幅マージン	++				
ポストキュア	残膜率 Tg	++	++			
塗膜信頼性	耐熱性 耐湿密着性	+++	+			

2. アルカリ現像型バインダー樹脂の分子構造について

バインダー樹脂は、造膜特性ならびにタックフリー性を付与するためにある程度以上の分子量のオリゴマー／ポリマーであり、アルカリ現像性を発揮するカルボキシル基などの酸性官能基を持ち、更に他の構成成分との相溶性付与、架橋構造形成を目的に官能基(例えば二重結合、水酸基、等)が導入される。バインダー樹脂は分子量を上げる際の重合形式、そして形成される主鎖骨格から、大きく以下の2つに分類される。

- (1) メタクリル酸エステル共重合体
- (2) ジオールと酸二無水物との付加重合体^{2,3)}

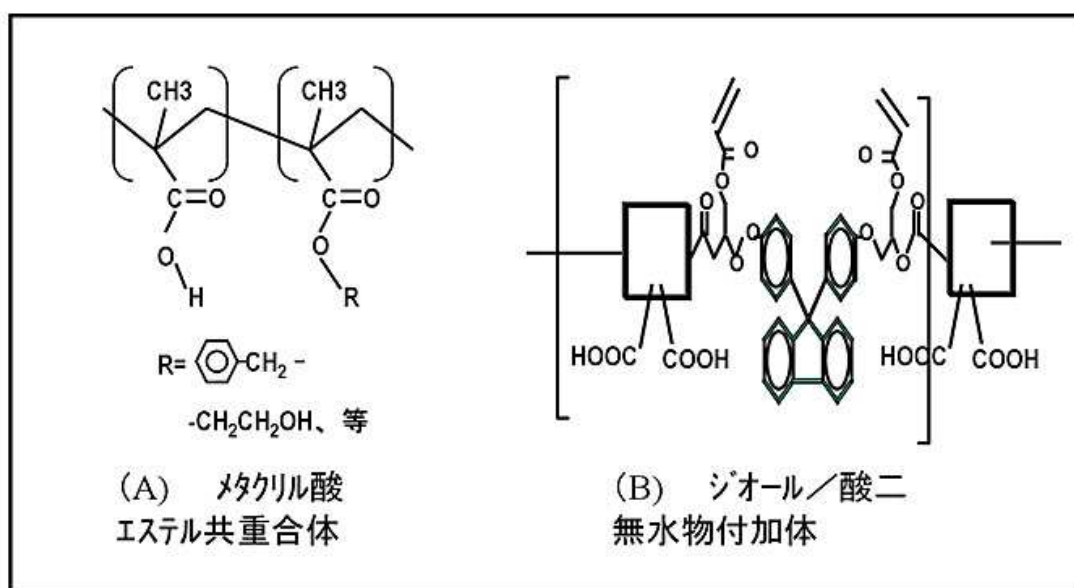


図1. 重合形式によるバインダー構造の分類

図1に代表例について構造を示し、その特徴をまとめた。前者はメタクリル酸をアルカリ可溶成分とし、他のメタクリル酸エステルとランダム共重合したものである。耐熱性ならびに相溶性を期待してベンジルメタクリレート、スチレン、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、等、通常2種以上のモノマー成分と共重合される。一方、後者は、エポキシアクリレートのようなジオール成分と酸二無水物とを付加重合したハーフエステル構造を主鎖とし、アルコールもしくは酸一無水物で末端封止したものである。前者はカラーレジスト用バインダーとして、後者はブラックレジスト用バインダーとして主に用いられている。以下に重合形式に起因する分子構造と特性を述べる。

- (1) 分子構造の均一性と分子量／分子量分布との連関⁴⁾

前者は、開始剤が熱開裂で生じたラジカルを発端に連鎖成長末端にメタクリル酸エステルモノマーがランダムに付加重合していく。例えば、メタクリル酸ユニットの隣に存在する他ユニ

ットの確率はモノマーの反応性とその濃度に依存するもののランダムであり、1分子鎖の化学組成はある程度の連鎖成長、即ち分子量増加に伴って平均化されていく。また、連鎖停止反応がラジカル再結合であると分子量分布がバイモーダルとなるので、通常連鎖移動剤を添加してモノモーダルな分子量分布状態とする。通常は M_w で1万前後、 M_w/M_n で2~3となる。

一方、後者においては、交互共重合体となるので隣接は常に同じ分子であり、繰り返しが増えていくに従って末端基の影響も希釈されて1分子鎖の化学組成は均一に近づく。特に図1に例示したフルオレン骨格のエポキシアクリレートは単位ユニット分子量が大きいので繰り返し単位をさほど大きくしなくとも造膜性を示し、主要分子量 M_n は3000~4000程度である。一方、前者に比較して分子量分布は広くなるので、重合時に単官能アルコールや酸一無水物による末端封止で調整することになる*。

(*前者では開始剤及び/もしくは連鎖移動剤の残基が末端となる)

(2) 光架橋官能基の導入

後者においては、ジオール成分としてエポキシアクリレートを用いると同一分子鎖中にアルカリ現像に関与するカルボキシル基と光架橋に関与する二重結合とを共存させることができる。このことは露光前後における現像液溶解度差を大きく取るに有利である。

一方、前者は、例えば2-ヒドロキシエチルメタクリレートと共重合すると、バインダー樹脂調整後に酸無水物基を持つ(メタ)アクリル酸エステルを付加すれば側鎖に二重結合を導入できる。

(3) バインダー主鎖構造

メタクリル酸共重合体である前者は、主鎖構造が炭素-炭素結合であり、側鎖にメチル基、アルコール残基があるので、その主鎖の運動性に関わる指標のガラス転移点は50以上であることが多い。一方、後者はエステル結合で連結しているのでその T_g は室温以下であるが、光/熱硬化後の架橋形成によって耐熱性を発揮させる。したがって、未露光部分の現像時溶解性は同じ酸価であるバインダーを比較すると後者が優れている(レジスト調製時の多官能モノマーとの相溶性にも依存する)。

3. 塗膜特性の設計

冒頭に述べたようにCF材料特性では、フォトリソによるパターン形成能ならびに最終硬化物の物性が重要であり、これらの設計に最も重要なバインダー樹脂構造を中心に光開始剤、多官能モノマーと絡めて架橋構造の形成とその塗膜特性について詳細を述べる。

3.1. 信頼性に関するバインダー樹脂、架橋構造の役割

3.1.1. CF材料に求められる光学特性ならびに信頼特性

ガラス基板上へ CF パターンを形成後にも、パネルとして使用されるためには様々な特性が求められる。

(1) CF パターン形成における熱硬化時の膜厚減少ならびに樹脂黄変が生じないこと。

ブラックレジストならびに RGB 形成で 230℃ 硬化を 4 回繰り返す。この間における樹脂黄変 (400nm における透過率減少)、膜厚減少が生じないことが求められる。

(2) 透明電極 (ITO 電極) ならびにポリイミド配向膜の形成

各プロセスにおける熱や薬品に対する履歴に耐えることが求められる。例えば、

- ・ 250℃ 1 時間処理における変色 E 3、膜厚保持率 90%以上。
- ・ 薬品 (配向膜、エッチングレジスト剥離液を想定した薬品) 浸漬時のガラスならびに ITO 密着性
- ・ シール硬化時のシール剤との密着性

(3) パネル信頼性

パネル時の信頼性加速試験に耐えることが求められる。

- ・ 恒温恒湿ならびにヒートサイクル試験時における密着性不良 (シール部、ITO など) や点灯異常がないこと
- ・ 液晶汚染が無いこと (セル時の液晶電圧保持率が変化無いこと)
- ・ セル内においてガス発生がないこと

3.1.2. 架橋構造による信頼性設計

分子構造が熱履歴により活発に動くようになると、寸法変化が顕著になったり、固相反応による分子鎖が切れたりしてガス発生、減膜、黄変などが生じる。図 2 に架橋構造を模式的に示した。架橋構造が熱による運動を押さえ込むことを想定し、実例を述べてみよう。

(1) 体積あたりの架橋点数が多い

(2) 分子鎖の両端が架橋点であること (末端鎖を少なくする)

(3) 架橋間鎖を剛直にする。

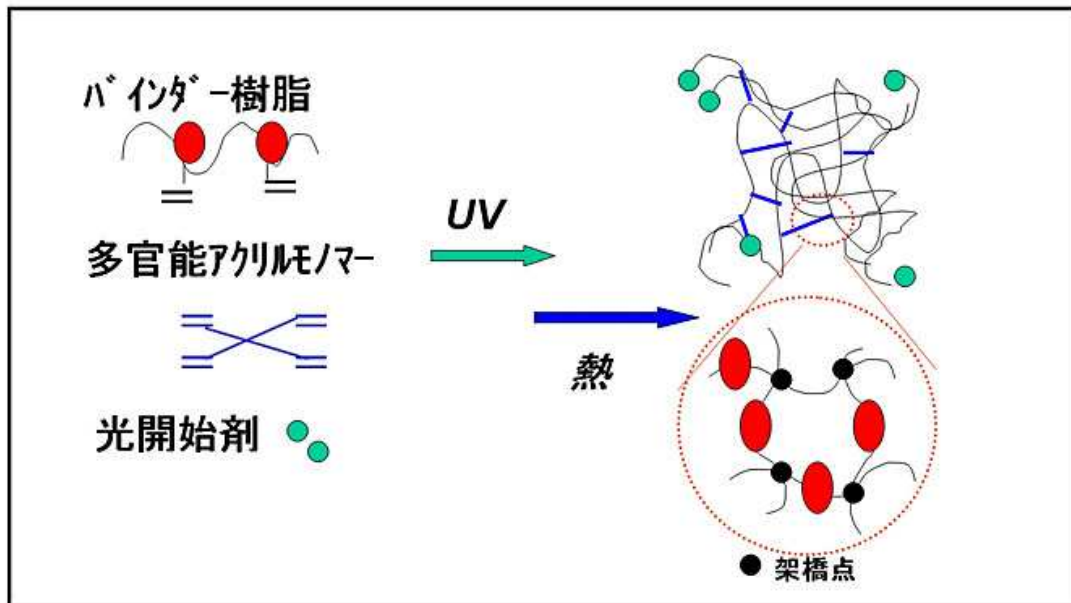


図2. 架橋構造の形成

メチル基であるビス A タイプエポキシアクリレート硬化物は 160 程度であるのに対し、図 1 に示したエポキシアクリレート硬化物は高剛性フルオレン骨格によって架橋間鎖が剛直となってガラス転移点 (T_g) は通常 230 以上を示す (図 3)³⁾。

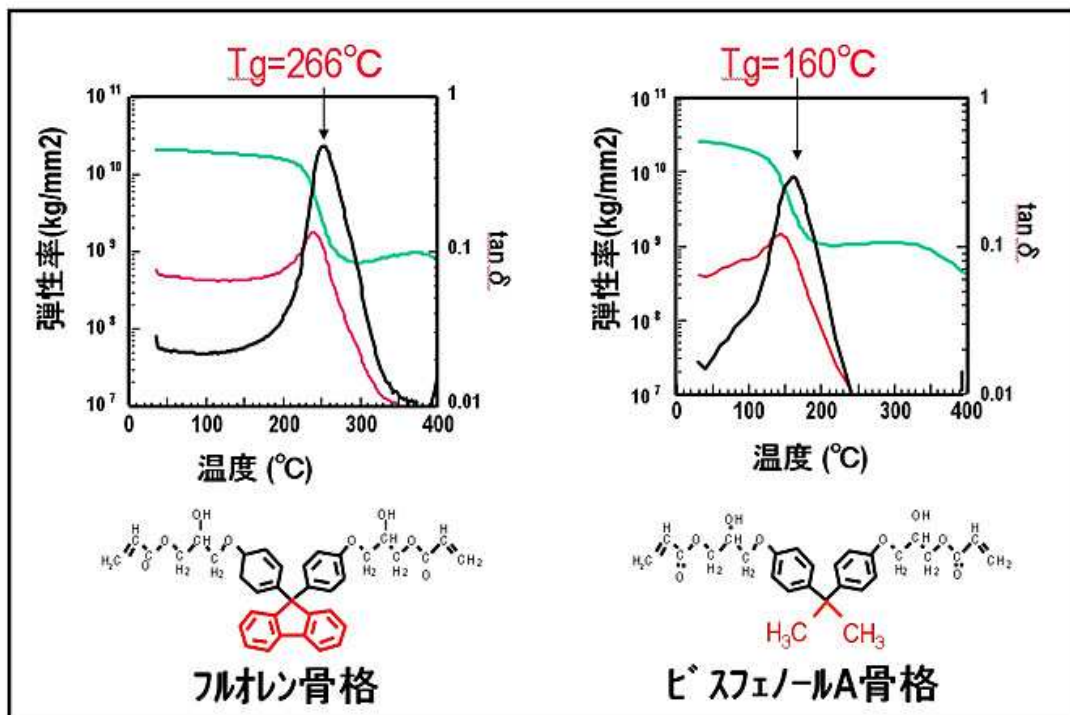


図3. エポキシアクリレート硬化物の粘弾性挙動

さらにジペンタエリストールヘキサアクリレートとの混合物についてその硬化温度を上げるに
したが、残アクリル二重結合の熱架橋により架橋構造が更に形成されてT_gがあがっていく
(図4)。

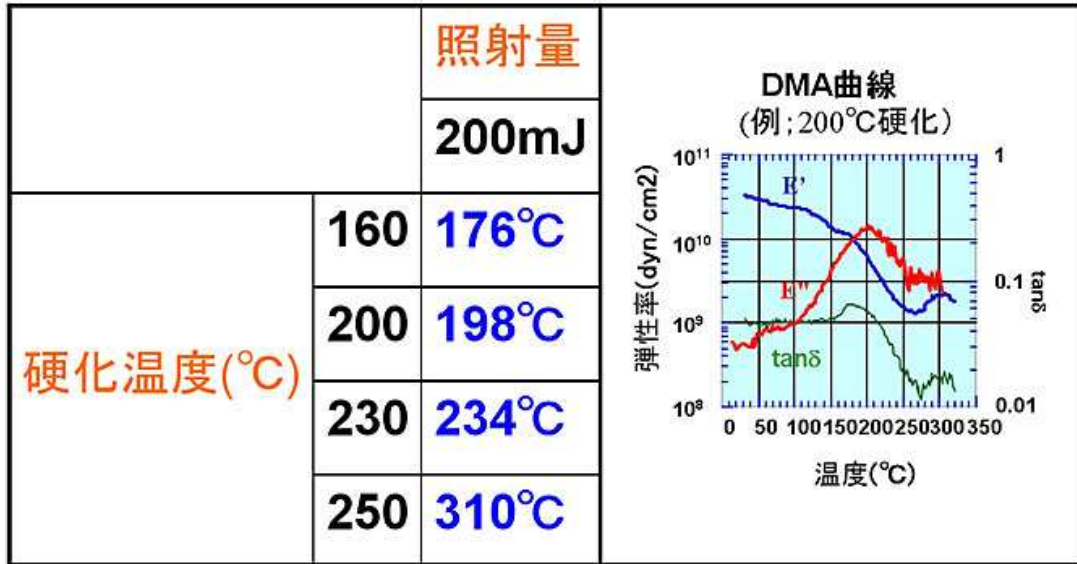


図4. 硬化温度による硬化物T_gの変化

このように、硬化後の塗膜 T_g を設計する場合、架橋点密度の観点から多官能モノマーの選定も重要であり、硬化温度 230 にてその後の熱履歴に耐えうる T_g となるように設計する。

図1に示した2つのバインダー構造と多官能アクリレートモノマーとの硬化膜の熱処理時残膜率の差異を図5に示した。

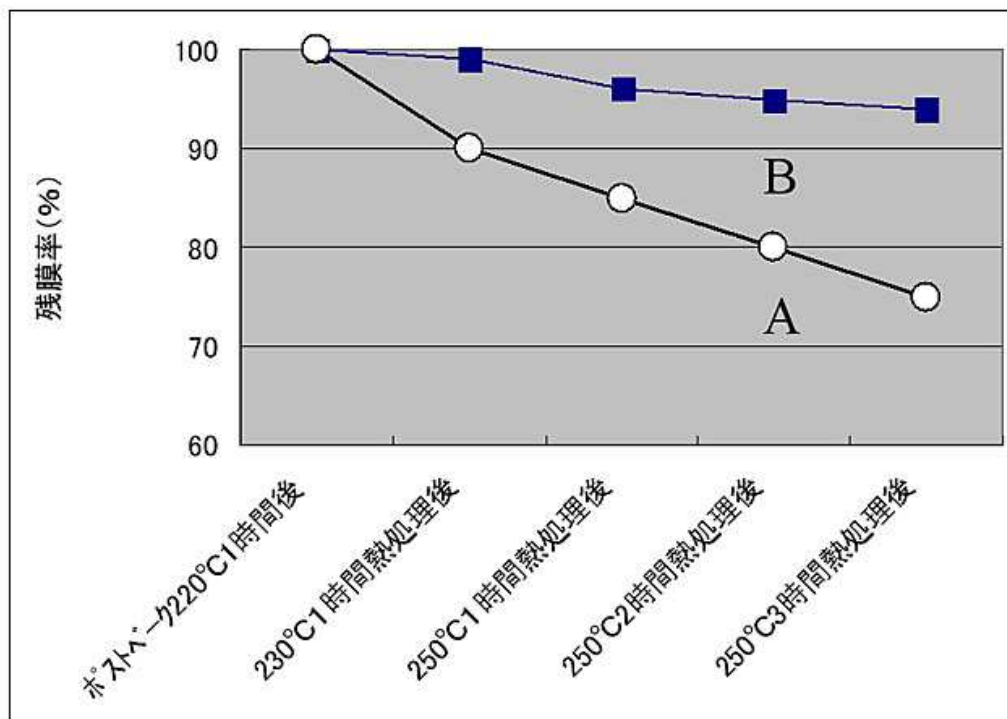


図5. 各種バインダー／DPHA硬化物の熱処理－残膜特性

A: メタクリル酸／ベンゾルメタクリレート共重合体

B: フルオレンエポキシアクリレート酸付加体

分子鎖が剛直であるフルオレン型バインダーは、メタクリル酸共重合体に比較して残膜率が高く、有機化合物の蒸散も少ない。後者は、イソボルニル基などの高高いアルコール残基をもつメタクリル酸エステルでT_gを上げることはできるが、220 を越えたところでメタクリル酸エステル中のアルコキシ残基が、メタクリル酸の酸触媒作用で脱離し、減膜や黄変が生じやすいといわれている。このメタクリル酸による触媒作用抑制を目的に多官能エポキシの混合が有効である。

耐熱性と同様、耐薬品性もこの架橋構造の緻密さに依存する。

3.2. フォトプロセスによるパターン形成（露光ならびに現像工程における挙動）

カラーフィルターの製造工程では、インキをスリット塗工機によりウェット膜厚で 100 μm 弱の塗膜を形成、塗膜乾燥で均一な塗膜を形成する。その後、マスクを通して ghi の 3 波長を中心とした紫外線を照射し、未露光部分をアルカリ現像液で除去することにより、露光部分が残った微細パターンを形成する。この未露光部分と露光部分との溶解速度差を大きくつけることが広いプロセスマージンの指針である。本章では露光部分の紫外線露光による不溶化設計と

未露光部分の溶解速度設計について詳細を述べる。

3.2.1. 露光部分の設計 - 架橋不溶化の設計 -

露光された塗膜部において、光開始剤は紫外線照射によりラジカルを生成し、これを起点にアクリル二重結合が付加反応して連鎖成長、高分子化していく。そして成長鎖末端のラジカルは、相互の再結合や他分子からの水素引き抜きによって停止する。塗膜構成成分では多官能アクリルモノマーがこれら一連の反応により網目構造（架橋構造）を形成することで、バインダー樹脂がアルカリ現像液と反応、そして電荷反発による膨潤、現像液中へ拡散することを防ぐ。近年の高感度カラーレジストへの要求は、少ない露光量で架橋点を多く形成し、不溶化するための材料設計である。したがって、高感度化材料設計には、(1)光開始剤のラジカル発生効率と二重結合との反応性を上げる、(2)バインダー樹脂への二重結合導入、(3)一分子の多官能化や塗膜中の二重結合体積分率アップ、が重要である。

(1) 光開始剤のラジカル発生効率

ラジカル重合に於ける定常反応速度は、光開始剤から発生した光ラジカル濃度の1/2乗に比例する。したがって、光開始剤は、効率よく紫外線を吸収して、失活することなく二重結合と反応する光ラジカルを与えることが必要である。光開始剤種としてはオキシム構造を有する高感度開始剤が見いだされおり(カラーでは OXE01、ブラックでは OXE02 が主に使用される) 表層の反応速度アップの観点では添加量を増やすが、最適量は諸特性とのバランスで決定される。

(2) バインダー樹脂へ二重結合導入

バインダー樹脂構造中にアルカリ現像に寄与するカルボキシル基と同時にアクリル二重結合を導入すると、多官能アクリルモノマーと共に網目構造を形成するので未露光部との溶解度差を誘起しやすい。また、光架橋時にバインダー樹脂の相分離を抑制するにも効果がある。

(3) 多官能化

今単官能アクリルモノマーの光ラジカル重合を考えてみよう。活性ラジカルにモノマーが付加していくラジカル連鎖反応の性質(モノマー自らは重合開始しない)から、活性ラジカルは常に連鎖成長末端に存在し、かつ光開始剤から発生したラジカル数以下にしかならず、残りは未反応モノマーとなる。現在のラインタクトで求められている 100mJ/cm² 未満の積算露光量では、二重結合の反応率は高々10 - 30%程度と考えられ、重合による分子量増加効果のみでは不溶化は難しいと考えられる。したがって、この反応率でも架橋点を形成して不溶化しうる3官能以上のアクリルを使用する。

3.2.2. 未露光部分の設計 - 相溶性とアルカリ現像性の設計 -

塗工、乾燥後の塗膜では、顔料、顔料分散剤、バインダー、多官能アクリルモノマー、光開始剤、その他添加剤が混在している。成分間の溶解性を仲立ちしていた溶剤が除かれる乾燥過程において、互いの相溶性が劣ると分離が生じ、例えば液状多官能モノマーが塗膜表面に染み出してくることさえある。また、析出したドメインが表面平滑性を悪化させたり、ヘイズ発生などの光学特性に悪影響を及ぼす。

ポリマー間の相溶性を予測することは困難ではあるが、成分 1, 2 のポリマーを混合するときの自由エネルギー変化 G (Flory-Huggins 式) から一般論を推測できる⁴⁾。

$$G/RT = (\phi_1/n_1) \ln \phi_1 + (\phi_2/n_2) \ln \phi_2 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \quad \text{式(1)}$$

ϕ : 体積分率、 n : ポリマーの重合度、

右辺第 1, 2 項はエントロピー増大によるもので $\ln \phi_1$ 、 $\ln \phi_2 < 0$ で、 G を下げる。第 3 項は混合熱 H_{12} とすると、 $\chi_{12} = H_{12}/RT$ であり、吸熱で正の値で、 G を高めて系を不安定にする。相溶性促進には、 $G < 0$ にするように考えると、

- ・ 分子鎖の自由度あるほど、低分子であるほど溶けやすい (逆に n が大きくなる、即ち分子量が上がると 1, 2 項の寄与小さくなるため)
- ・ 成分 1, 2 間に発熱反応で混ざり合うこと (例えば水素結合の寄与)

更には χ_{12} が性的時には、溶解度パラメーター δ_1 、 δ_2 で表されて、

$$\chi_{12} = (\delta_1 - \delta_2)^2 / RT \quad 0 \quad \text{(式) 2}$$

即ち、溶解度パラメーターの近いも成分同士が優位である。

冒頭の図 1 に示したバインダー構造を比較すると、前者のフルオレン骨格をもつバインダー樹脂のほうが、分子量が小さいこと、主鎖がエステル構造で柔軟、ならびに高高いフルオレン芳香環の効果により、多官能アクリルとの相溶性に優れるようである。後者のメタクリル酸エステル共重合体では、相溶化促進のためにベンジル基や 2 - ヒドロキシエチル基を導入する。実際にはバインダー樹脂と多官能アクリルモノマー、残存溶剤間の溶解性を考慮することになり、溶剤の蒸発過程において刻々と分離してくるであろう成分の体積分率とその粘性によって相構造は決まってくる。したがって、少なくとも光学特性を阻害しない程度のマイクロ相分離構造であって、均一系からマイクロ相分離構造を想定した溶解性を議論することが必要である。

次に、未露光部のアルカリ現像液への溶解速度を考える。構成成分が溶解速度に与える影響は経験則を主体とするが、その組成比による速度調整は、溶解過程モデルを考えると設計しやすい。即ち、(1) 現像液が塗膜に拡散する工程、(2) バインダー樹脂中のカルボキシル基 COOH がアルカリと中和反応する工程、(3) 中和により生じた電荷で塗膜が膨潤する工程、(4) 膨潤した塗膜が現像液中に拡散する工程、の 4 工程を考え、見掛けの溶解速度は律速工程に支配

されるという考えである。図6には、塗膜諸物性ならびに現像液特性が各溶解過程に与える影響の度合いを示した。

溶解速度 = f(I) * f(II) * f(III) * f(IV)	塗膜の平均物性					アルカリ現像液		
	pK _a	酸価	M _w	M _w /M _n	Tg	pK _a	アルカリ濃度	界面活性剤
	↓	↑	↑	↓	↑	↓	↑	↑
I : 現像液拡散工程 ↓			—		—			
II : 中和反応工程 ↓ COOH + OH ⁻ ⇌ COO ⁻ + H ₂ O	+					+	+	
III : 膨潤工程 ↓		+	—	—				
IV : 現像液への拡散工程				—				+

図6. 未露光部溶解速度に対する塗膜平均物性、現像液との相関

見方例: 塗膜平均分子量M_wアップに対しては膨潤工程、現像液への拡散工程が遅くなり、溶解速度が低下する。

例えば、拡散速度を促進することを考えると、バインダー主鎖構造の Tg が低いほうが塗膜へ現像液拡散を促し、また塗膜酸価は高いほど中和反応で生じた電荷がその反発によりポリマー鎖の膨潤をうながすものと予想される。膨潤した塗膜を現像液側へ拡散するに現像液中の界面活性剤の役割は重要である。

フルオレン構造を持つ酸付加体バインダーは、メタクリル酸エステル共重合体バインダーに比較して、主鎖の柔軟性、芳香族カルボン酸ゆえの良溶解性であり、多官能アクリルモノマーに対してバインダー体積分率が多くなる傾向にある、など最適組成は異なっている。

3.3 . その他構成因子の役割

その他の構成因子の寄与は冒頭の表1にまとめている。詳細は他の筆者に譲るとし、この中で、バインダー樹脂と共に密着性にかかわる重要な構成因子はカップリング剤である。特にガラス面に対する耐湿密着性の付与において、そのバインダー樹脂系との相性、硬化過程を考慮した選定は重要である。

4. 今後の展望

近年液晶テレビが市場に流通し、その主流サイズは30インチクラスが主流であり、さらに40インチクラスの液晶TVも流通してきている。この分野が材料系に与える課題として、パネル性能の高度化と共に低コスト化プロセスへの対応が求められている。例えば、

- (1) 色純度 NTSC 比 80%以上の RGB 色、OD 値 4 以上の樹脂ブラックに見られる高顔料濃度インキの設計。
- (2) インクジェットプロセスによる材料使用量の低減。

液晶テレビの低コスト化には6パネル以上の多面取りが必須であり、30インチクラスTVには6世代マザーガラス、40インチクラスTVには7.5世代マザーガラスプロセスとなる。大型マザーガラスプロセスでは、スパッタやエッチングプロセスを必須とする2層クロムはもはや採用されなくなり、専らフォトリソプロセスである樹脂ブラックマトリックス(樹脂BM)が主流となった。一方、BMはTFT素子の遮光化を役割としているためパネル内では遮光率(OD)4.3以上が必要であるが、樹脂BMは遮光顔料を樹脂マトリックス中に分散させたものであることから、目的とする遮光率を得るには必ずとクロムBM程に比較して厚い膜が必要となる。二層クロムBMが0.2 μm 程度に対して、1 μm を超える。厚膜の樹脂BMにRGB画素を一部重ねるとその部分が突起となって液晶の配向不良から光漏れをおこしてパネル視認性を低下させる。更に液晶TVの高輝度化からバックライトが強くなるに従い、樹脂BMの薄膜、高OD化が求められている。1 μm あたりのOD値で比較すると、OD3クラスから今ではOD4クラスを超えている。このクラスになると顔料濃度が50wt%を超えることもあり、フォトリソ特性との両立設計が難しくなっている。

写真1及び2にはOD4.5/ μm 樹脂BMのパターン写真SEM写真を示した。

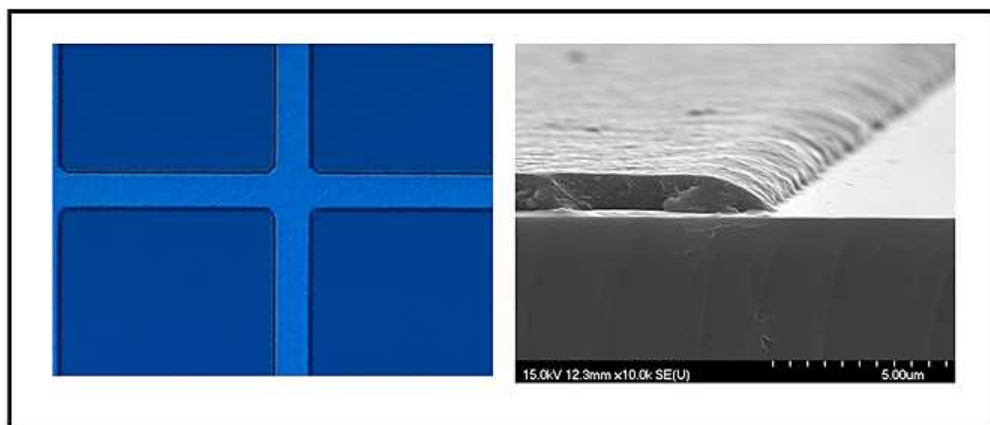


写真1. 樹脂BM(OD4.5)の20 μm パターン写真

(左) 上部から光学顕微鏡 (右) 断面のSEM

フルオレン骨格を持つバインダー樹脂を主体とし、多官能アクリル、高感度光開始剤との最適処方を検討することで、高カーボン濃度化においても線幅マージンの広い、順テーパー形状を示す樹脂BMを開発した²⁾。写真3に樹脂BMの超薄膜切片を切り出した後のSEM写真を示した。

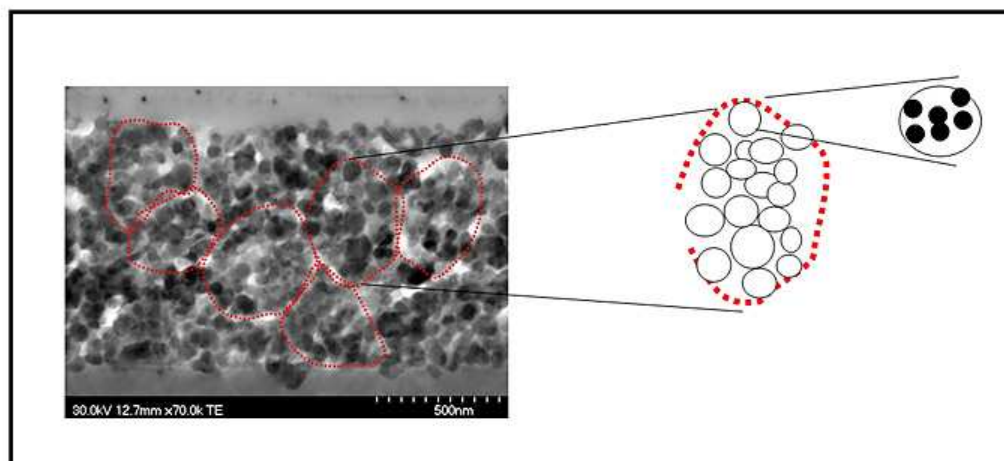


写真2. 樹脂BM超薄膜切片のSEM写真

カーボンストラクチャーが幾つか集まったドメインをもつ海島構造を持つことがわかった。未露光部分の溶解性や露光部の硬化性を解釈するとき、前節で述べた相関性を多層構造の中で議論する必要があることを示している。

インクジェット法によるカラーフィルター製造は、まず $2\mu\text{m}$ 前後厚みの樹脂BMを形成し、このマトリックス中にカラーインクを滴下する。BMの厚膜化設計、固形分を高めてもショット時の糸引きがない低粘性のRGBインキ設計が求められている。このような特性要求に対してもバインダー設計が重要になっている。

<参考文献>

1) カラーフィルター最新技術動向、工業調査会編集、情報機構編

2) 特許 2878486 号、特許 3148429 号

3) (a) K.Fujishiro & H.Kawasato, IDW'96 Proceedings, Vol.2, 337(1996).

(b) K.Fujishiro, N.Yokoyama, K.Kitamura & T.Teramoto, IDW'96 Proceedings, Vol.2, 385 (1996). (c) K.Watanabe, M.Kouno, T.Teramoto, K.Fujishiro & H.Hatanaka, IDW'96 Proceedings, Vol.2, 389(1996). (d) Y.Uchimiya, K.Watanabe, T.Teramoto & K.Fujishiro, IDW'96 Proceedings, Vol.2, 393(1996). (e) M.Higashi & M.Kouno, IDW'96 Proceedings, Vol.2, 337(1996).

4) 山岡亜夫ら、フォトポリマーハンドブック、工業調査会編集、第1章

5) 井上隆ら、高性能ポリマーアロイ、高分子学会編、第3章

6) 特開 2004 - 213033、特開 2003 - 128966