

インクジェットプロセス用撥液剤「オプトエース」の開発



企業レポート

森田正道*

Development of Liquid Repellant Agent for IJ Process "Optoace"

Key Words : Ink-jet, Color filter, Liquid Repellant Agent, Lyophobic resist

1. はじめに

ダイキン工業は撥液・親液パターンニング用レジスト（以下、撥液レジストと省略）に添加するためのフッ素系撥液剤「オプトエース」を開発し、2010年から本格的に製造販売を開始する。これまでこの用途では、レジストメーカーが既存のフッ素系撥水撥油剤やフッ素系界面活性剤の中から適当なものを選定して自社のレジストに配合してきた。しかし、相溶性、撥液性、現像性を満足するものがなく、インクジェットプロセスで要求される品質の撥液バンクを形成できていなかった。著者らはこのニーズに着目して、2002年から撥液剤の開発をスタートし、2009年末の時点で世界唯一の撥液剤メーカーとして事業化に成功した。本稿では、この撥液剤を用いたインクジェットプロセスによるLCDカラーフィルタの製造について解説する。

2. インクジェットプロセスによるカラーフィルタの製造

近年、インクジェット法に代表される塗布プロセスでデバイスを作製するために、予め基板に撥液・親液パターンニングを施す技術が注目されている。この技術の基本原理は、基板上に塗布された機能材料インクが撥液領域を避けて、親液領域のみに自発的に濡れ拡がることであり、これにより塗布装置の加

工精度に制限されない微細パターンニングが可能となる。ここで機能材料は、用途に応じて、色素、発光材料、ナノメタル、半導体などが選択される。インクジェット技術でデバイスを作製することが提案されている数多くの用途の中でも、ディスプレイの画素を作製する用途は、インクジェットプロセスと非常に相性が良い。その中でも、2009年末現在、最も活発に量産検討が行われているのは、図1に示す液晶ディスプレイ用カラーフィルタである。カラーフィルタの製造は、従来、透明基板上に黒（ブラックマトリクス = BM）、赤 / 緑 / 青（光の三原色）の合計四色の膜を、フォトリソグラフィーを4回繰り返すことにより行われていたが、BM（インクジェットの加工精度の限界から、これだけはフォトリソグラフィーで作製しなければならない）に撥液性を付与することにより、赤 / 緑 / 青はインクジェット法で塗布でき、フォトリソグラフィーの回数を4回から1回に減らすことが可能である。ここで撥液化されたBMは隣接する画素インクの混色を防ぐ機能があり、その撥液性能はインク溶剤の接触角により評価される^{1,2)}。例えば、プロピレングリコー



* Masamichi MORITA

1960年9月生
九州大学 工学部 物質創造化学専攻
(2005年)
現在、ダイキン工業株式会社 化学研究
開発センター 主任研究員 工学博士
表面化学
TEL : 06-6349-7696
FAX : 06-6349-4581
E-mail : masamichi.morita@daikin.co.jp

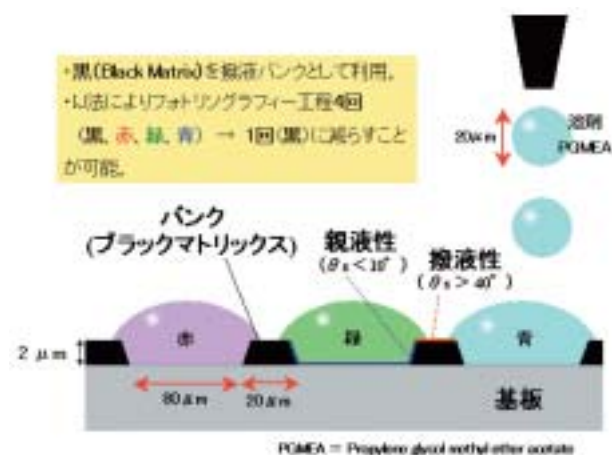


図1. インクジェットプロセスによるカラーフィルタの製造

ルモノメチルエーテルアセート (PGMEA) に対する接触角が 40° 以上必要とされている³⁾。

この用途では、インクジェットプロセスの採用とは無関係に構成部材として BM が必須であり、これに撥液バンクの役割を兼任させることがブレイクスルーの鍵となった。撥液・親液パターンニングとインクジェットの二つのプロセスを組み合わせることにより、材料・製造の両面から大幅なコストダウンが可能である。

著者らは、この用途に最適化された撥液剤の開発に成功したので、以下に説明する。

3. フッ素系撥液レジスト中の F Polymer の α 位構造と Rf 基鎖長が撥液性に及ぼす効果⁴⁾

撥液・親液パターンニングを目的に、レジスト膜に動的撥液性を付与するためには、フルオロアクリレートの選択が非常に重要である。我々は、この目的に適合した新構造のフルオロアルキル (以下、Rf と省略) 基含有アクリレート [= Rf (C4) α -Cl] を開発し⁵⁾、既に化審法を取得した。Rf (C4) α -Cl は、炭素数 4 の Rf 基 (以後、C4 と表現する) を有し、 α 位の官能基を既存の H (アクリレート) CH_3 (メタクリレート) よりも嵩高い Cl に置換したことを特徴とする新モノマーである。既存構造 (α -H)

の Rf アクリレートポリマーでは C8 以上の長鎖 Rf 基を側鎖に導入して側鎖 Rf 基の結晶性により表面の再配列を防ぎ、高い後退接触角を実現していた⁶⁾。これに対し、Rf (C4) α -Cl ポリマーでは C4 の Rf 基を採用することによりレジストへの相溶性を高め、主鎖の剛直性によって高い後退接触角を実現した。

各種フルオロアクリレートにメタクリル酸 (MAA) と炭化水素系メタクリレート (Rh-MA) を共重合したモデル撥液剤 F Polymer [フルオロアクリレート / MAA / Rh-MA = 60 / 15 / 25 wt.] を図 2 左に示すレジストに 4wt% (対固形分) 配合した。カラーフィルタの量産で実際に用いられる撥液剤は種々の官能基を含有した複雑な組成である。図 2 右は撥液レジスト膜の対 PGMEA 静的接触角と対水後退接触角の結果をまとめたものである。Rf アクリレートホモポリマー単独での対水後退接触角は Rf 基炭素数に依存し、Rf 基が結晶化する C8 以上で急激に対水後退接触角が上昇することが知られている⁶⁾。本検討でも既存構造 (α -H、 α -CH₃) を有する C4、C6 の F Polymer を配合したレジスト膜の対水後退接触角は C8 と比較して低かった。これに対し、Rf (C4, C6) α -Cl 共重合体を配合したレジスト膜は従来構造の C6、C8 を上回る極めて高い対水後退接触角を発現した。

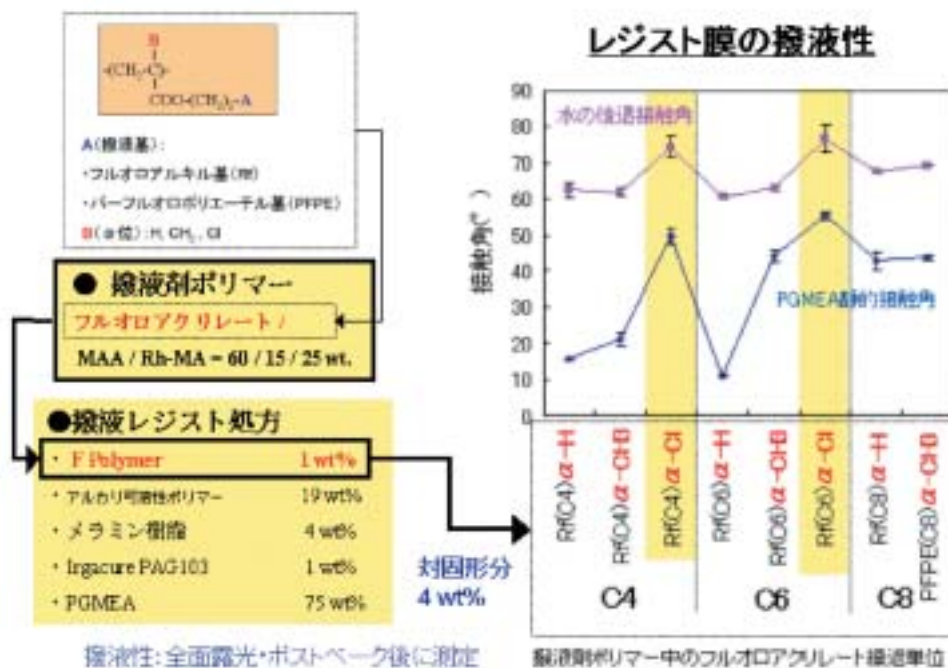


図 2. 各種フルオロアクリレート共重合体を配合した撥液レジストの撥液性

この撥液性発現機構は、撥液剤の分子運動性により説明できる。すなわち同じ Rf 基炭素数で α 位の構造が異なる α -H、 α -CH₃、 α -Cl の比較では、室温で F Polymer 中の Rf (C4) α -Cl 繰返単位の分子運動性が抑制されていることが高い撥液性の原因と考えられる。一方、対水静的接触角は F Polymer に使用した Rf (C4) アクリレート構造に依存せず、100 ~ 106° の範囲でほとんど変化しなかった。対 PGMEA 接触角も対水後退接触角とほぼ同じ傾向を示していることにより、PGMEA のような溶剤に対する接触角は、静的に測定しているにも拘わらず動的要素があることが示唆された。

C6, C8 の各種撥液剤ポリマーは C4 と比べてレジスト溶剤への溶解性が劣るために、撥液剤 (撥液剤ポリマーをレジスト溶剤に 20% 濃度で溶解したもの) の保存安定性が悪い (特に C8 が顕著)。さらに、これらを配合したレジストを製膜した膜には撥液剤ポリマーの析出に由来する異物が発生しやすい問題があり、撥液レジストの処方制限される。以上のことから、現時点で Rf (C4) α -Cl 共重合体は最も優れた撥液剤ポリマーと考えられる。

5. おわりに

撥液レジストを用いたインクジェット法によるデ

バイス作製は、2010 年から始まる LCD 用カラーフィルタの量産でようやく実現する予定であり、これが軌道に乗れば、同じ技術が LCD 用 TFT 基板、有機 EL 用画素、有機 EL 用 TFT 基板へと拡大していくことが期待される。

6. 文献

- 1) "カラーフィルタ最新技術動向 ~ 構成材料・製造・評価・海外動向 ~ 第4章 第1節インクジェット法による光学カラーフィルタへの応用", 121, 情報機構 (2005)
- 2) *Electronic Journal*, **June**, 104(2008).
- 3) 内河 喜代司, *月刊ディスプレイ*, 6月号, 59 (2008).
- 4) 森田 正道, 石川 卓司, 山下 恒雄, 金村 崇, 山本 育男, *高分子論文集*, **66**, 102 (2009).
- 5) M. Morita, T. Ishikawa, and T. Yamashita, WO/2006/129800.
- 6) i) K. Honda, M. Morita, H. Otsuka, and A. Takahara, *Macromolecules*, **38**, 5699(2005).
ii) 本田 幸司, 森田 正道, 高原 淳, *高分子論文集*, **64**, 181 (2007).

