

技術論文

高画質ディスプレイ向けブラックレジストインキの開発

Development of Black Resist Ink for High-resolution Displays

須田 充*
Mitsuru SUDA

柳本 徹也
Tetsuya YANAGIMOTO

抄 録

ブラックレジスト (BK) インキは、主に液晶ディスプレイの色表示部材のカラーフィルターに使用されている。ディスプレイの高画質化に向けて、BK インキには主に高遮光性、高精細化、高絶縁性の3つの高特性化が要求されているが、それぞれの特性はトレードオフの関係にあり、3つの特性を同時に満たすのは困難である。そこで著者らは主要原材料であるカルド樹脂の熱収縮率に着目し、これを抑制しつつ光・熱硬化性を促進させた新規カルド樹脂の開発によって高遮光性を保ったまま高絶縁性を達成した。さらに新規カルド樹脂のカーボン分散体の分散樹脂への適用、高分子量のアクリル材料による形状改善によって、目標特性を満たすBK インキの開発に至った。

Abstract

Black resist (BK) ink is mainly used in color filters, which are the color display components of liquid crystal displays. To improve the image quality of displays, BK ink is required to have three main high properties: high light shielding, high resolution, and high insulation. However, each property has a trade-off relationship, and it is difficult to satisfy all three properties at the same time. Therefore, we focused on the thermal shrinkage rate of the main raw material, cardo resin, and developed a new cardo resin that suppresses this while promoting light and heat curing, thereby achieving high insulation while maintaining high light shielding properties. Furthermore, by applying the new cardo resin to the dispersion resin of carbon dispersion and improving the shape by using a high molecular weight acrylic material, they were able to develop a BK ink that meets the target properties.

1. 緒 言

日鉄ケミカル&マテリアル(株)で開発しているブラックレジスト (BK) インキは、ガラス基板上に μm 単位の黒色細線 (ブラックマトリクス) を形成する材料であり、主に液晶ディスプレイ (LCD) の色表示部材であるカラーフィルター (CF) に使用されている。LCD は TV やモバイル機器を中心に様々な用途に展開されており、特にスマートフォンやタブレット、ヘッドマウントディスプレイの普及に伴い、高画質化に向けた機能向上の要求が高まっている。その中で BK インキに要求される主な特性は、高遮光性、高精細化、高絶縁性の3点である。

CF は図1に示すように、ガラス基板への塗布・溶剤乾燥・露光・アルカリ現像・熱硬化によって、ブラックマトリクスを形成し、その後レッド、グリーン、ブルー (RGB) の各画素も同様のプロセスを繰り返すことで形成される。

ブラックマトリクスの役割は RGB の混色防止、およびバックライトの遮光である。RGB の色を際立たせ、鮮やかな色を表現するために、光の透過率 0.01% 以下という高遮光性が必要とされる。

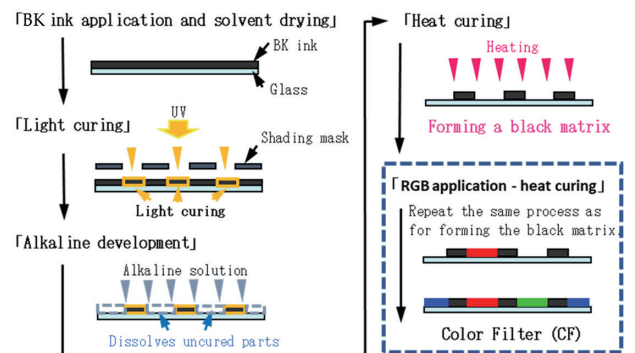


図1 CF 製造プロセス
CF manufacturing process

* 日鉄ケミカル&マテリアル(株) 光学・ディスプレイ材料センター グループリーダー 千葉県木更津市新港 15-7 〒292-0836

またLCDの画質は、一般的にppi (pixel per inch) で表現される。図2に示すように、RGB3つの画素を合わせて1pixelとし画面サイズ1inchあたりのpixel数を表しており、ppiが高くなる程、鮮明な画像を表現できる。そして図3に示すようにRGBの占める面積の比率(開口率)が大きいく程、画面が明るくなり、低消費電力かつ高画質なLCDの実現が可能となるため、ブラックマトリクスには高精細化が要求されている。

現在スマートフォンにおいては400ppi以上でかつ開口率75%以上であり、線幅5 μm のブラックマトリクスが形成されているが、ヘッドマウントディスプレイにおいては1500ppi以上の市場要求があり、ブラックマトリクスの線幅は2 μm 以下が必要となる。

一方、ブラックマトリクスの高絶縁性は、代表的な広視野角技術である横電界駆動(IPS: In Plane Switching)方式に必要である。液晶は電界によって動く性質があり、ガラス基板に対する液晶の傾きが小さい程、視野角による明るさの変化、色変化が少ない。液晶分子が水平方向に動くIPSは液晶の傾きが少なく、視野角が広い。スマートフォンのほぼ全てがこの方式であるが、IPS方式ではブラックマトリクスの絶縁性が低い場合、電界に乱れが生じ、表示

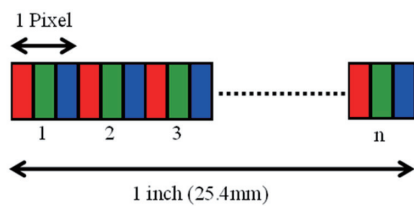


図2 Pixel構成
Pixel configuration

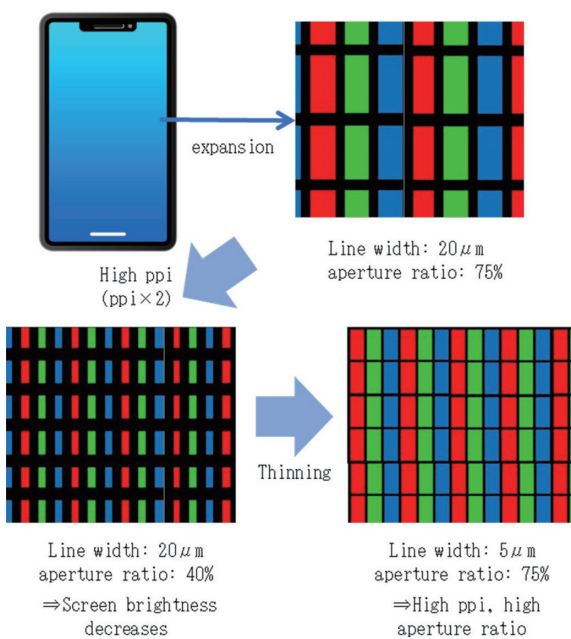


図3 高画質化に向けたブラックマトリクスの細線化
Thinning of black matrix for higher image quality

ムラの問題が発生するため高い絶縁性(体積抵抗率 $10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上)が求められる(図4)。

2. 本論

本報告では、上述した技術トレンドに対して、BKインキの主要原材料であるカーボン分散体とバインダー樹脂の開発によって、高遮光性、高精細化、高絶縁性を同時に満たすBKインキを開発したので、以下に詳細を述べる。

2.1 BKインキの構成成分と課題

日鉄ケミカル&マテリアルのBKインキは、カーボン分散体、カルド樹脂、アクリル材料、光開始剤、添加剤、溶剤を構成成分とし、それぞれ表1に示すような機能を有する。

高遮光性はカーボン含有量を増加させることで達成できるが、導電性であるカーボンが近接し絶縁性が低下する。またBKインキ組成中のカルド樹脂やアクリル材料の添加量が相対的に減ることから、高精細化も困難となるため、高遮光性と高精細化および高絶縁性はトレードオフの関係にある。そこで高遮光性を維持しつつ、高精細化および高絶縁性を達成するために以下の技術開発を行った。

2.2 新規カルド樹脂開発による絶縁性の向上

カルド樹脂は図5に示すように、耐熱性に優れたビスフェ

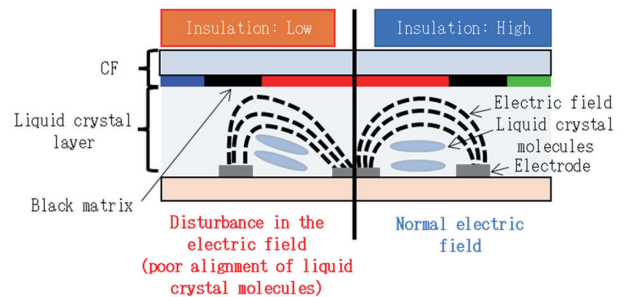


図4 IPSにおける絶縁性と電界の関係
Relationship between insulation and electric field in IPS

表1 BKインキの構成成分と機能
Components and functions of BK ink

Raw materials	Function	
Cardo resin	Hardening	
	Heat resistance	
	Alkaline solubility	
Carbon dispersion	Light blocking	
		Carbon
		Dispersants Solvent
Acrylic material	Hardening	
	Shape control	
Photoinitiator	Photocuring reaction begins	
Additives	Coating properties	
Solvent	Coating properties	

ノールフルオレン骨格を有し、硬化性に寄与するアクリロイル基およびアルカリ溶解性を有するカルボキシル基を分子内に配することで、複数の機能を発現する材料であり、BK インキに最適な樹脂である^{1,2)}。

絶縁性向上には、導電性であるカーボン近接させないように熱硬化前後のカルド樹脂の収縮を抑制することが重要である。そこで図5に示す繰り返し構造単位の増加を狙い、カルド樹脂の一分子内に硬化性を持つアクリロイル基を増加し、光・熱硬化時の反応を促進させるため、酸二無水物と酸一無水物の付加当量の検討を行った。その結果、アルカリ溶解性と両立を考慮した新規カルド樹脂において、熱収縮率を14%から8%まで改善し、2桁以上の大幅な絶縁性向上を達成した(表2)。

2.3 高精細化に向けた細線形成能力の向上

2.3.1 カーボン分散体開発による細線形成

カーボン分散体は、表1に示すように“カーボン,分散剤,溶剤”から構成され、分散剤はカーボン同士の凝集を抑える役割を持つ。一方、光硬化に寄与しない成分であるため、光硬化性は低下し細線形成が困難となる。

日鉄ケミカル&マテリアルでは、カルド樹脂を分散樹脂として使用し、カーボンの分散性を保持したまま光硬化性を付与させることにより、分散剤低減を可能とする技術を保有している(図6)。そこで今回開発した新規カルド樹脂を分散樹脂として活用した際の、分散剤低減の最適化検討を実施した。

その結果、分子量の大きい新規カルド樹脂の適用により分散剤の量を60%低減させることに成功し、既存技術では10 μ mであった線幅が6 μ mまで細線化が可能となることを見出した(表3)。

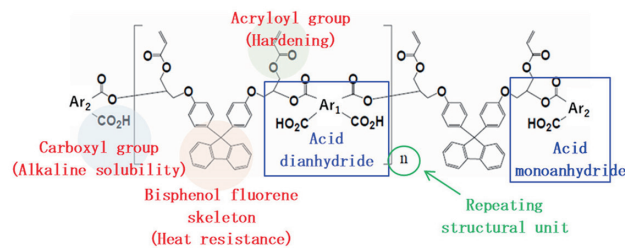


図5 カルド樹脂の構造と機能
Structure and function of cardo resin

表2 カルド樹脂別の性能比較
Performance comparison of different cardo resins

Resin	Black ink evaluation	
	Heat shrinkage rate (%)	Insulation ($\Omega \cdot \text{cm}$)
Conventional cardo resin	14	1.0×10^{11}
New cardo resin	8	3.0×10^{13}

2.3.2 アクリル材料によるブラックマトリクス形状制御

ブラックマトリクスは、熱硬化工程においてその断面形状が半円形状に変化する現象が確認されている(図7)³⁾。この結果、線幅は1 μ m以上も太る傾向にあり、細線用材料としては大きな問題である。そこで更なる細線形成を目的に、アクリル材料に着目し形状制御検討を実施した。

従来は、分子量800程度のモノマーアクリル材料を使用していたが、今回、モノマーアクリル材料を重合させることで得られる分子量約10000程度の樹脂状ポリマーアクリル材料に着目した。樹脂状ポリマーアクリル材料は高分子のアクリル材料であり、モノマーアクリル材料と比較して熱硬化速度が速くなると推定し、ブラックマトリクスの形状制御に有効と考えた。

樹脂状ポリマーアクリル材料を用いたBKインキでは、熱硬化前後のブラックマトリクスの形状変化が抑制されることで、4 μ m細線形成を達成した(図8)。

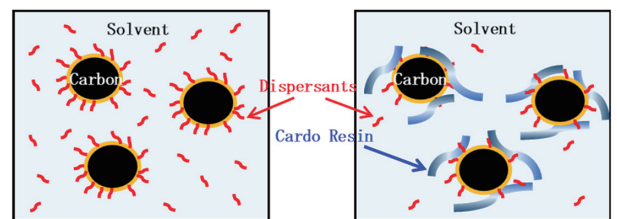


図6 カルド樹脂分散による分散剤低減
Dispersant reduction by cardo resin dispersion

表3 分散剤低減による細線形成
Fine line formed by reducing dispersant

Dispersant amount relative ratio (%)	Fine line formation (μm)
100	10
60	7
40	6
20	Carbon agglomeration

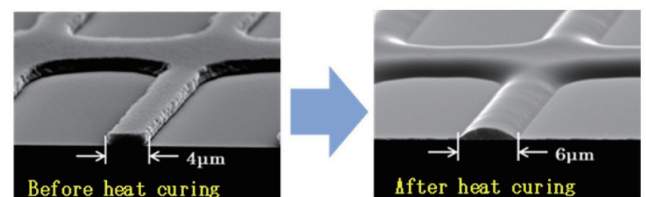


図7 熱硬化工程での形状変化
Shape change during the heat curing process

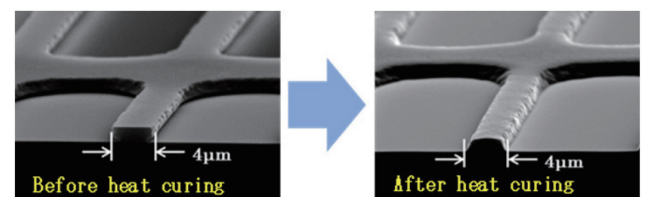


図8 形状変化抑制効果
Shape change suppression effect

3. 結言と今後の展開

上述した新規カルド樹脂の開発，カーボン分散体の分散樹脂への適用，樹脂状ポリマーアクリル材料による形状改善によって，高速光性，高精細化，高絶縁性を同時に満たすBKインキの開発に成功した。本材料は，このような特徴を活かすことでLCDの高画質化を実現できる材料として，スマートフォンを中心とした中小型パネル向けCFに採用され，世界で採用が拡大している。現在は更なる高精細化が必要な1500ppi以上のヘッドマウントディスプレイ向けに2 μ m以下の細線形成が可能なBKインキを開発中である。

また本検討において開発したBKインキは，LCDのみならず，有機エレクトロルミネッセンス(OLED)ディスプレイにも適用可能であり，更なる市場の広がりが期待されている。最近OLEDディスプレイでは，反射防止のために用

いられる円偏光板をCFに置き換えることで輝度向上および低消費電力化を達成するCOE(Color filter on encapsulation)構造が普及し始めている。COE構造向けBKインキには，低温硬化や低反射，IR(Infrared)透過など新たな機能が要求されており，ディスプレイの更なる高画質化に向けて今後も開発を進めていく。

参照文献

- 1) 飯島孝, 林敬一, 上村賢一: 機能材料(化学編). 新日鉄技報(391), 184(2011)
- 2) 高精細液晶用フォトレジストインク「エスファイン®」. 月刊化学経済. 2016年1月号, p.30
- 3) Fujishiro, K. et al.: Taper Shape Control of Resin Black Matrix containing Cardo-type Binder. The 14th International Display Workshops, 札幌コンベンションセンター, 2007年12月5~7日



須田 充 Mitsuru SUDA
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
光学・ディスプレイ材料センター
グループリーダー
千葉県木更津市新港15-7 〒292-0836



柳本徹也 Tetsuya YANAGIMOTO
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
光学・ディスプレイ材料センター
センター長 博士(工学)