

インクジェット印刷プロセス用撥液バンク材の開発

李 廷 輝^{*1}
奥 慎 也^{*1}

Development of lyophobic bank materials for ink-jet printing process

Junghwi LEE
Shinya OKU

In recent years, the ink-jet printing (IJP) process has garnered attention in the manufacturing processes of next-generation displays such as OLED, quantum dot (QD) displays, and micro-LEDs. With the introduction of the IJP process, it is necessary to develop lyophobic bank materials to prevent ink diffusion to unwanted areas and maintain accurate pixel patterns. This material is required to have high liquid repellency and fine pattern formation. Recently, we have developed lyophobic bank materials that are compatible with common photolithographic processes. The lyophobic bank materials are negative photocurable resins that enable formation of fine lattice patterns via openings through the same application, exposure, and development processes as general photoresists.

In this report, we describe the characteristics and patterning performance of lyophobic bank materials. Furthermore, we have ink-jet printed QD-ink in a fine pixel pattern formed from the lyophobic bank and demonstrated droplet wettability and color conversion in the pixels, thereby clarifying the function as a lyophobic bank for display applications.

1. はじめに

フレキシブルディスプレイやウェアラブルデバイスの作製技術として印刷技術を用いたプリンテッドエレクトロニクスが注目されている。数多の印刷技術の中でインクジェット印刷はオンデマンド印刷のため材料使用効率が高く、マスクが不要のため大面積デバイスへの対応が容易、常圧でパターニングが可能、デバイス製造における工程数が削減できる等の特徴によりエレクトロニクスデバイスへの適用と実用化に向けた研究・開発が盛んに行われている^{1,2)}。

とくにディスプレイ分野では、液晶ディスプレイにおけるカラーフィルターや配向膜、マイクロレンズ作製への取り組みが古く、有機EL(OLED)ディスプレ

イでは画素形成に適用され製品化がなされた³⁾。近年では、高輝度化、低電力化が可能なマイクロLEDや広色域化が可能な量子ドット(Quantum dot: QD)技術を用いたディスプレイ⁴⁻⁶⁾への適用が進み、ディスプレイ技術の進化や開発トレンドも重なりインクジェット印刷を用いたディスプレイ開発が目覚ましい。

一方、インクジェット印刷でカラーフィルターやOLEDのように画素領域を形成する場合、隣り合う画素領域に塗布されたインクの混入を防止するため撥液性の隔壁(バンク)が必要となる。これは基板上に塗布されたインクがバンク(撥液領域)を避けて、バンクで囲われた画素領域(親液領域)のみに自発的に濡れ広がる作用を利用するためであり、これによりインクジェット印刷装置の精度に制限されない微細パターニングが可能となる。本用途のため撥液性と感光性を

*1 先端融合研究センター 先端材料研究所
有機電子材料グループ

併せ持つ樹脂が必要である。加えて、ディスプレイ製造工程の観点から下層にダメージを与えないように低温・短時間で硬化可能な材料が求められている。とくにフレキシブルディスプレイは基板にプラスチックフィルムを用いるため高温・長時間の硬化処理は適さない。また Roll to Roll 方式のようなフィルムデバイスの量産技術（ロールへの巻取り）を想定すると硬化時に酸素阻害の影響を受けず、さらに膜表面に粘着性（タック）のない材料も求められる。著者らはこれらのニーズに着目して、プリントエレクトロニクス用途向けに低温・短時間で成膜可能な感光性樹脂及び撥液性を付与したバンク材などの開発を進めてきた⁷⁾。本報では、開発した撥液バンク材とパターンニング特性について報告する。

なお、本開発品の開発目的は、低消費電力、高画質、広色域を兼ね備えた次世代ディスプレイの創出であり、本技術はプリントエレクトロニクスの促進とディスプレイ製造における工程数削減、廃棄物削減、CO₂削減から省エネルギー化を促進する技術として社会貢献することを目指す。

2. 実験

[1] 撥液バンク材

開発した撥液バンク材の構造を Fig. 1 に示す。本樹脂は撥液性ユニット、光架橋ユニット、アルカリ可溶ユニットの3つの部位から成る。フォトレジスト溶剤のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) に可溶である。本樹脂は室温、常圧下で UV 照射 ($\lambda = 365 \text{ nm}$) することで硬化するネガ型感光性樹脂である。また、アルカリ可溶ユニットを有しているため、未露光部はアルカリに可溶であり、

一般的なアルカリ現像液であるテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 2.38% 水溶液で現像が可能である。

[2] 硬化性評価

撥液バンク材の PGMEA 溶液を調製し、100 mm 角ガラス板上に滴下後、スピコート（ミカサ製、MS-B200）を用いて、プリベーク後の膜厚が $1.5 \mu\text{m}$ となるように回転数を調整して成膜した。プリベークは、ホットプレートを用い 100°C 90 秒の条件で行った。その後、UV マスクアライナー（ウシオライティング製、UPE-1605MA 型）を用い、基板全面に $100 \sim 300 \text{ mJ/cm}^2$ の条件で UV 照射した。硬化性を確認するため、UV 照射後の基板を 2.38% TMAH 水溶液に 60 秒浸漬し、前後の膜厚を測定することで残膜率を算出して評価した。膜厚は触針式膜厚計（Bruker 製、Dektak XT）を用いて測定した。

[3] 撥液性評価

UV 照射後の塗布膜の撥液性は、接触角計（協和界面科学製、DMo-602）を用いて評価した。純水 (H_2O)、ジヨードメタン (CH_2I_2) の接触角から Owens-Wendt の理論式⁸⁾を用いて表面自由エネルギーを算出した。また、有機溶剤の撥液性はアニソールの接触角から評価した。

[4] パターンニング評価

撥液バンクのパターンニング工程を Fig. 2 に示す。[2] 項と同様の手順で 100 mm 角ガラス板上に撥液バンク材の PGMEA 溶液をスピコート後、プリベークを行い、UV マスクアライナーで所定のフォトマスクを用いて UV 照射した。その後、2.38% TMAH 水溶液を用

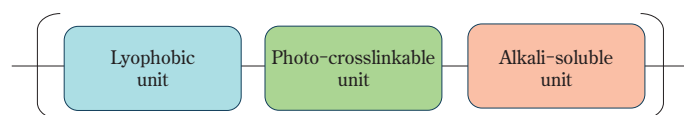


Fig. 1 The Design concept of a lyophobic bank material

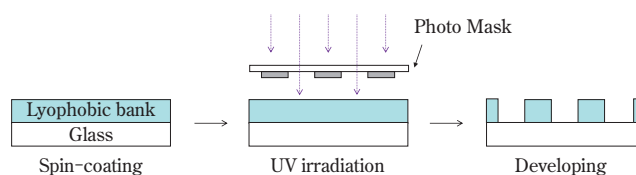


Fig. 2 A schematic representation of a lyophobic bank patterning process

いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスを行った。最後に乾燥のため基板を150℃のホットプレート上で60秒加熱した。パターン観察はハイブリッドレーザーマイクロスコープ（レーザーテック製、OPTELICS HYBRID）、及び走査電子顕微鏡（日本電子製、JSM-IT800SHL 及び JSM-7600F）で観察した。

[5] インクジェット印刷評価

撥液バンクとして機能することを確認するため、インクジェット印刷装置（FUJIFILM Dimatix 製、DMP-2831）を用い、微細なバンクから形成される画素内の濡れ性と画素間の塗り分け評価を行った。本報では緑色 QD 分散液（富士色素製）をインクに用い、液滴量 10 pL のカートリッジを用いて印刷した。QD の発光の様子は倒立顕微鏡（OLYMPUS 製、IX73）で観察した。

3. 結果

[1] 硬化性評価

2.38% TMAH 水溶液に対する撥液バンク材塗布膜の残膜率を評価した結果、UV 照射 100 ~ 300 mJ/cm² の条件ではいずれも残膜率 95% 以上であった。一方で、200 mJ/cm² 未満の露光量では膜の膨潤が見られたため、UV 照射条件は 300 mJ/cm² を最良条件として用いた。

[2] 撥液性評価

接触角測定の結果を Fig. 3 に示す。H₂O、CH₂I₂ の液滴を滴下後、60 秒間の接触角の平均は H₂O で 97.0°、CH₂I₂ で 78.7°であり、これら接触角から表面自由エネルギーは 19.6 mJ/m² と算出された。また、アニソールも同様に評価した結果、接触角は 58.0°であり良好な撥液性が示された。また、液滴を滴下した 60 秒後

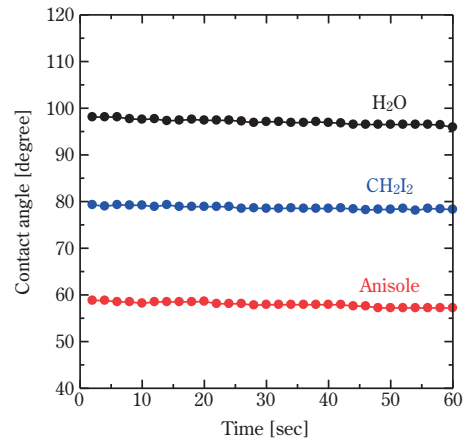


Fig. 3 The contact angle of lyophobic resist films

の接触角の変化量は、H₂O で-2.0°、CH₂I₂ で-1.0°、アニソールで-1.6°であった。これは、撥液バンクが高い撥液性を維持していることを示唆している。

[3] パターニング評価

UV 照射 300 mJ/cm² の条件でパターニングした撥液バンクの写真を Fig. 4 に示す。線幅/間隔、格子パターンなど様々な形状を検討した結果、いずれも膜剥がれ、クラック等の欠陥なく、微細なパターンを形成できることが確認された。とくに OLED ディスプレイの画素はシンプルなストライプ配列や比較的複雑なペントイル配列など様々なパターン形状があるが、本要求に対して柔軟に対応できると考えられる。

撥液バンクの断面 SEM 像を Fig. 5 に示す。撥液バンク最表面の堆積層は断面加工由来のものである。膜厚 1.5 μm のバンク上面と側面の両方において目立った変形もなく表面は極めて滑らかであることが観察された。また、バンク側面の傾斜は約 70°であり順テーパーであった。本テーパー角はバンク膜厚、UV 露光量、現像時間等で調整が可能であると考えられる。

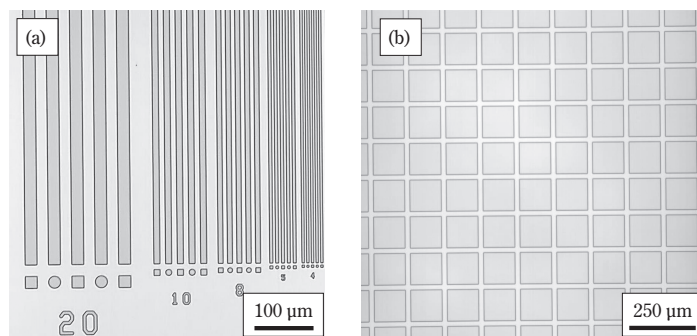


Fig. 4 Photographs of a) lines and spaces, and b) lattice pattern with a line width of 20 μm and spacing of 120 μm

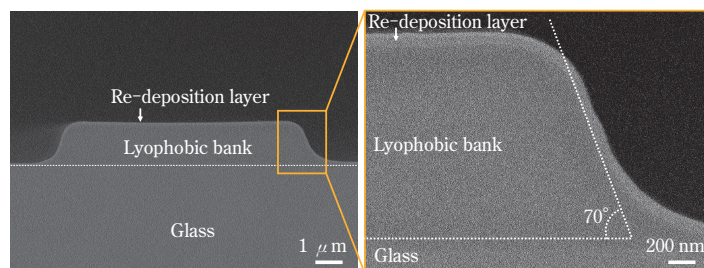


Fig. 5 Cross-sectional SEM images of lyophobic bank patterns

[4] インクジェット印刷評価

インクジェット印刷による適切な塗り分けのため、インクはバンク表面から弾かれ、バンクで覆われた画素領域内の全ての面に対して良好な濡れ性を示す必要がある。画素領域内 (120 μm 角) の濡れ性をより詳細に調べるため、QD インクを連続で滴下し、濡れ広がりの様子を観察した (Fig. 6)。液滴量に伴い画素領域内に QD インクが濡れ広がる様子が観察され、およそ 100 pL (10 滴) で画素領域全面に濡れ広がった。その後、液滴量を 400 pL (40 滴) まで滴下しても QD インクは溢れず、画素領域内で液滴を保持している様子が確認された。

次に、液滴量を 400 pL として、撥液バンク幅 20 μm 、画素サイズ 120 μm のパターンへ列方向に 1 画素おきに QD インクを印刷した (Fig. 7 (a))。隣接する画素領域への QD インクの濡れ広がりやバンク内への浸透は見られず、撥液バンクによる画素内での液滴の保持が確認できた。また、QD インクを乾燥後、青色光 ($\lambda = 340 \sim 390 \text{ nm}$) 励起下における画素領域内を観察した (Fig. 7 (b))。QD インクが印刷された画素領域内全面で QD が緑色に発光し、撥液バンクによる塗り分けが極めて明瞭に観察された。

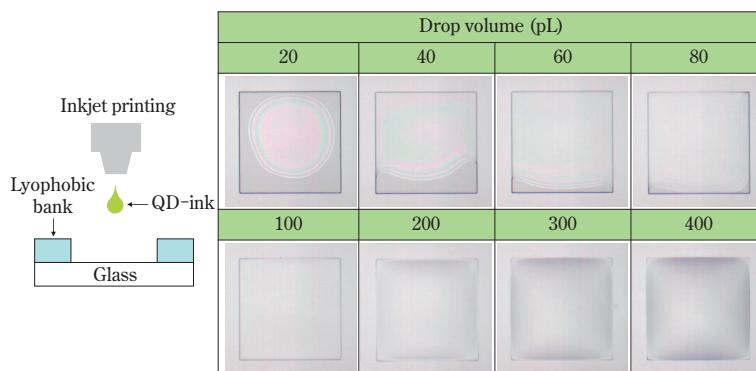


Fig. 6 Wetting of QD-ink when QD-ink was continuously dropped in the pixel

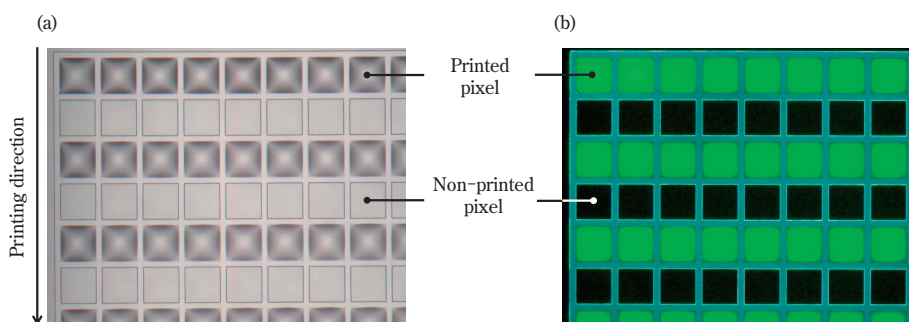


Fig. 7 Optical microscope image, (a) QD-ink filling with 400 pL, (b) QD-ink lighting

4. まとめ

インクジェット印刷を用いた次世代ディスプレイデバイスへの適用を見据え、低温・短時間で硬化可能な撥液バンク材を開発した。一般的なフォトレジストと同様のプロセスで微細な格子パターンを高精度に形成できた。また、撥液バンクの表面は高い撥液性を維持しており、目的のインクをインクジェット印刷により明瞭に塗分けできることを実証した。このほか、本撥液バンク材は高温のポストベーク処理を必要とせず、成膜後のタックもない特徴から Roll to Roll 方式による大面積フレキシブルディスプレイを実現する上で有用な材料になることが期待される。

謝辞

量子ドット分散液をご提供いただいた富士色素株式会社様に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 権田俊一、2020 版薄膜作製応用ハンドブック、484 (2020)
- 2) M. Mizukami et al., *IEEE Electron. Dev. Lett.*, **39**, 39 (2018)
- 3) K. Noda et al., *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, **51**, 587 (2020)
- 4) F. Qin et al., *Electron. Mater. Lett.*, **19**, 19 (2023)
- 5) N. Iwata et al., *Proc. Int. Disp. Workshops* **29**, 397 (2022)
- 6) M. Park et al., *J. Soc. Inf. Display*, **30**, 433 (2022)
- 7) S. Oku et al., *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, **54**, 1049 (2023)
- 8) D. K. Owens et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741 (1969)

