

# LCD用感光性スペーサーの開発

## Photosensitive Column Spacer Materials for Liquid Crystal Display Panels

梶田 徹  
Toru Kajita

西尾壽浩  
Toshihiro Nishio

岩渕智子  
Tomoko Iwabuchi

浜口 仁  
Hitoshi Hamaguchi

Described in this paper are photosensitive column spacer materials used for patterning columnar structures to control the cell gap of LCD panels. The negative-tone photosensitive materials are comprising (meth) acrylate copolymer, multi-functional acrylic crosslinker, photo-initiator, and organic solvent. The column spacer patterns are obtained from the coated material film using photolithography on a proximity aligner with a high pressure mercury lamp, and post-baked to achieve three-dimensional network prearranged in the unique material design. The column spacers are evaluated on a broad range of characteristics. The highly-crosslinked network structure brings several advantages as permanent component; i.e., excellent chemical resistance, good thermal durability, non-contamination to liquid crystal, and high recovery ratio of compression property. Also, there exists an obvious relation between lithographic conditions and compression property, which is affected by pattern size and shape of the column spacer. The obtained column spacer patterns showed excellent practical reliabilities and good potentials to be successfully utilized for the cell gap control for high definition TFT-LCD panels.

Keyword: TFT-LCD, photosensitive, column spacer, compression property, cell gap

### 1 緒言

FPD, フラットパネルディスプレイがコピキタス社会のキーデバイスである。どわけ薄膜トランジスタを利用した液晶ディスプレイ(TFT-LCD)はここ10年間に目覚しく進歩し、現在では最も重要なデバイスとして認知されている。TFT-LCDパネルは一般に薄膜積層構造より構成されており、その製造には様々な感光性材料が使用されている。感光性材料の多くは、プロセス材料として除去されることなく、フォトリソグラフィー後もパネル中に永久膜として残る。したがって、LCDパネル製造用感光性材料には、感光機能に加え、要求性能発現のためのそれぞれの機能が材料設計段階で組み込まれている。例えば、カラーフィルター中のRGB画素形成に広く用いられる顔料分散レジストは、リソグラフィー性能に加え、色再現性という機能があ

らかじめレジスト溶液の設計に組み込まれている<sup>1)</sup>。

最近ではIPS<sup>2)</sup>、VA<sup>3)</sup>、OCB<sup>4)</sup>といった様々な表示モードのTFT-LCDが提案され既に我々の目の届くところに普及しているが、液晶セルの構造は表示モードに関わらず、図1に示すようなTFTアレイ基板とCF基板のサンドイッチ構造からなり、基板ギャップ間に液晶が注入された構造となっている。最新高品位モードのTFT液晶セルにおいてはより美しい画像を提供するためより精密なギャップ制御が要求されている<sup>5)</sup>。従って、TFT-LCDを中心に、従来使用されてきた分散ビーズスペーサーに代わりカラムスペーサーを利用したより高精度のセルギャップ制御方式が広く適用されるようになってきた<sup>6),7)</sup>。

カラムスペーサー技術では、フォトリソグラフィーにより任意の位置(例えば画素に重ならないブラックマトリクス上)

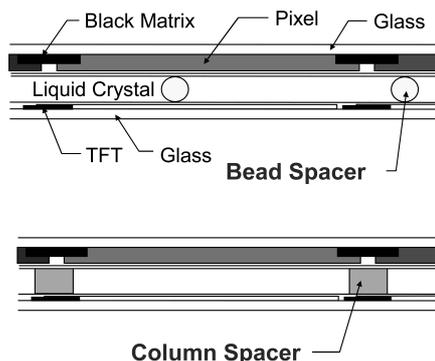


Fig. 1 Cross-sectional view of TFT-LCD panel using bead spacer and column spacer respectively.

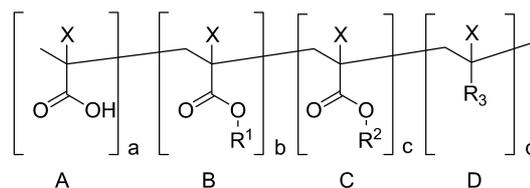
に精度よくパターンを形成できるため、ビーズスペーサーではしばしば問題となるような「光漏れ問題」を回避することができる。また、カラムスペーサーでは、ビーズスペーサーに比べて力学強度を高くすることができ、またカラムのCD (Critical Dimension:サイズ)や単位面積あたりの密度もマスク設計により任意に制御でき、任意の力学的特性に設定可能である点で優れている。また、第五世代以上大型基板のLCDパネル製造におけるパラダイムシフト、「真空液晶注入方式」から「液晶滴下方式」<sup>8)</sup>への変更に伴い「カラムスペーサー技術」が必須技術となっている。なぜなら、カラムスペーサーは、ビーズスペーサーと異なり基板上に固定化されるため「液晶滴下方式」に適している。さらに、高品位の液晶パネルには、画像品質をより高めるためカラムスペーサーが適用されはじめている。

この論文では、著者らが独自に開発した感光性スペーサー材料の特性を示しつつ、いくつかの観点からその優れた性能を提示する。

## 2 実験

### 2.1 材料

感光性スペーサー材料は、(メタ)アクリレート共重合体、多感能アクリレート、光開始剤、有機溶媒を含有するワニス溶液より調製し、0.2 $\mu$ mのPTFEメンブランフィルターにより濾過しパーティクルを除去したものをを用いた。成分中の(メタ)アクリレート共重合体は、図2に示すような構造を有し、(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸および必要に応じてその他モノマーをラジカル共重合させることにより得た。重合に用いたモノマーおよび調製に用いた添加成分は特に精製をせずにそのまま使用した。また、液晶セルの信頼性テストのための電圧保持率(VHR)測定には、Merk, MLC-6608を使用しpH=約12のアルカリ性を有す



X=H or CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>=crosslinkable group, R<sub>2</sub>,R<sub>3</sub>= functional groups

Fig. 2 General chemical formula of the host resin, (meth)acrylate-based copolymer; Unit B and Unit D are optional.

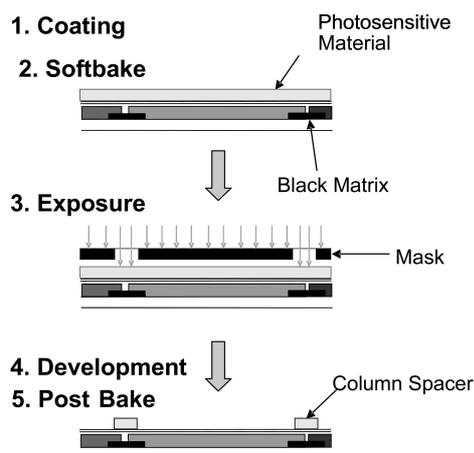


Fig. 3 Process flow diagram of column spacer formation using photolithography.

る市販の剥離液を耐薬品性(剥離液)テストに使用した。

### 2.2 カラムスペーサー形成プロセス

図3にカラムスペーサー形成のプロセスを示した。塗布工程では感光性ワニス溶液をガラス基板上にスピコートしたのち、ホットプレート上にて80 $\pm$ 3分間ソフトバークをほどこし薄膜を形成した。露光工程では、g, h, i, j-線混合スペクトルを有する高圧水銀灯を光源とするプロキシミティアライナ, TOPCON TME-400PRJを露光機として用いた。露光後の薄膜は、23 $\pm$ にてCD-150CR(1/100希釈KOH水溶液、界面活性剤含有)を用いて現像したのち超純水にて60秒間リンスを行った。リンス液を除去した後に得られたネガパターンはクリーンオープン中220 $\pm$ にて60分間ポストバーク処理を行い膜中の架橋反応を完結させた。

### 2.3 測定

初期膜厚は表面プロファイラーAlpha-Step IQ KLA-Tencor)を用いて測定した。形成されたカラムスペーサーの高さおよびCDは、レーザー顕微鏡VK-851Q(KEY-ENCE)にて測定した。カラムスペーサーパターンは、特記しない限りは初期膜厚4.0ミクロンの塗膜より10ミクロン正方

Table 1 General physical properties of the film obtained from photosensitive column spacer materials

Items	Common Value	Remarks
T transparency	> 86%	4 $\mu$ m thick., wavelength:400 - 780nm
Pencil Harness	3H - 4H	
Refractive Index	1.53	
Volume Resistivity	2 $\times 10^{15}$ $\Omega \cdot$ cm	
Dielectric Constant	3.4	f=1kHz
Thermal Durability	98%	230 /60min.
( thickness change )	96%	240 /60min.
Chemical Resistance ( thickness change )	ND	NMP, 25 /60min. Immersion
	ND	IPA, 25 /60min. Immersion
	ND	10%NaOH, 25 /10days. Immersion
	ND	10%HCl, 25 /10days. Immersion

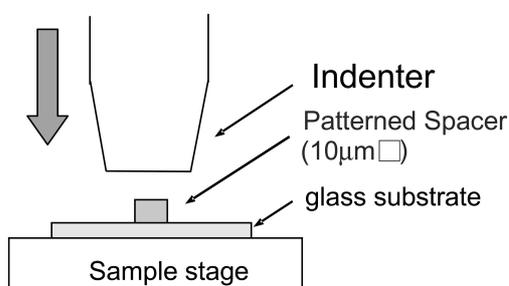


Fig. 4 Measurement of the elasticity of patterned column spacer on a dynamic ultra micro hardness tester.

形マスクパターンを用い1200 $\mu$ mのプリントギャップにて露光量150mJ/cm<sup>2</sup>、照度17mW/cm<sup>2</sup>という条件にて形成した。電子顕微鏡写真撮影にはS-4200(日立)を、光学像シミュレーションにはPROLITH(KLA-Tencor)を用いた。形成されたカラムスペーサーの密着性テストではラッピング装置RLY- $\alpha$ (飯沼ゲージ)ラッピング布YA19Rを用い、30mm/秒というスピードおよび400rpmの回転数にてラッピング処理を施したのちカラムスペーサーパターンの剥れ具合を検証した。VHR測定はModel-62540(TOYO Corporation)を用い、100 $\mu$ mにて60分間アニールした後フレーム周期16.7msecにて行った<sup>9)</sup>。また、セルギャップはRETS-1000(大塚電子)にて測定した。カラムスペーサーの圧縮特性は図4に示すような手法により微小硬度計DUH-200(島津製作所)を用いて測定した。

### 3 結果および考察

#### 3.1 感光性スペーサー材料の分子設計

セルギャップ制御の観点からカラムスペーサーの面内ユニフォーミティは重要であるが、面内ユニフォーミティは感

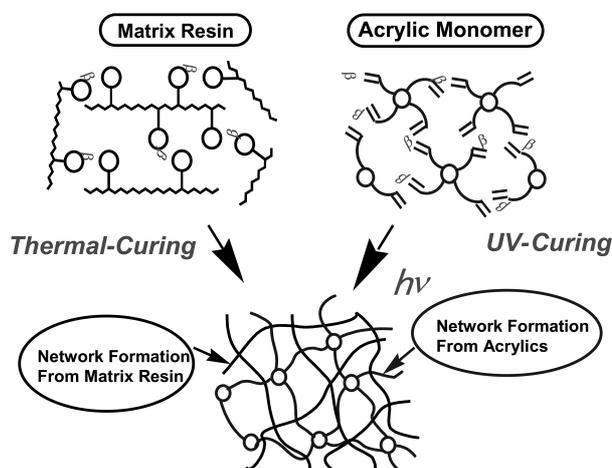


Fig. 5 Material concept of photosensitive column spacer materials and the formed three-dimensional network structure as a consequence.

光性組成物の塗布膜の均一性に依存する。従って感光性ワニス溶液はパーティクルフリーな均一溶液である必要がある。溶液粘度はさまざまな塗布方式に応じた固形分濃度調節可能である。カラムスペーサーパターンはリソグラフィ時に光開始剤により多官能アクリレートが架橋反応することによるアルカリ溶解速度の変化により形成される。形成されたカラムスペーサーパターン中ではポストバーク時にさらに熱架橋が進行することにより高密度架橋構造が形成される。この高密度架橋構造により薄膜であるが永久膜として優れた耐薬性を示す。さらに図5に示すように上記二種類の架橋構造の制御により任意の圧縮特性の実現を可能としている。

#### 3.2 キュア後のカラムスペーサーパターンの物性

カラムスペーサーパターンの典型的膜物性を表1にまとめ

Table 2 Adhesion properties of the column spacer patterns on various substrates

Substrates		Result
Glass (Corning1737)	inorganic	no peeling
ITO	inorganic	no peeling
Over coat material (JSR JSS969)	organic	no peeling
Alignment layer (JSR AL3046)	organic	no peeling

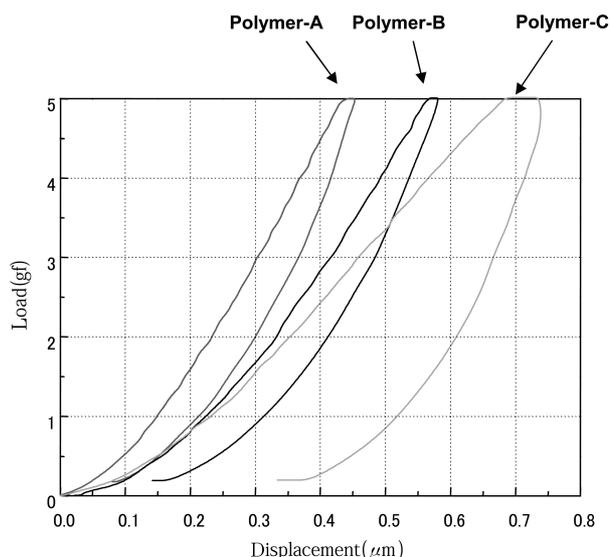


Fig. 6 Compression properties of column spacer by controlling the crosslinking density.

Table 3 Stripper resistance depending on the expected crosslinking density

Polymer	A	B	C
Relative Unit-B Ratio <sup>1)</sup>	150%	100%	0%
Expected Crosslinking Density	High	Medium	Low
Thickness Loss <sup>2)</sup>	0.2%	0.3%	55.4%

1) normalized with Polymer-B's Ratio

2) after stripper (pH-12) treatment at 50 °C for 10min

た．可視光領域における透過率は4μm膜厚において86%以上である．鉛筆硬度はおよそ3Hから4Hの範囲を示した．このような優れた機械特性はセル工程のみならずパネル化後のパネル信頼性の観点からも好ましい．耐熱性と耐薬品性はアニール焼成前後の膜厚差より検証した．230 °Cで60分間アニール焼成した後も膜厚の変化はほとんど認められなかった．これはキュアされた膜がこの温度でアウトガスをほとんど発生しないことを意味している．様々な化学薬品に浸漬してみたが膜厚変化はほとんど認められなかった．表2にまとめているようにカラムスペーサーパターンを有機，無機の各種の基板上でラビング処理をほどこしたが，剥れ現象は認められず優れた密着性を示した．

### 3.3 カラムスペーサー材料設計と圧縮特性および耐薬品性の関係

カラムスペーサーへの架橋構造導入は十分な耐薬品性および耐熱性を得るために重要である．さらに架橋構造の制御はスペーサーの弾性特性制御の観点からも非常に重要である．そこでモノマー仕込み組成を変え架橋性モノ

マーB由来のユニット量を意図的に変量したポリマーを重合し架橋密度の影響を検証した．ポリマーAは最も高架橋構造をつくる樹脂である．ポリマーCは最も低架橋構造をつくる樹脂である．ポリマーBは中間位の樹脂となる．これら3種類の樹脂を用いて感光性スペーサー組成物中のその他の構成成分を変えずにワニスを調製した．表3に示すように剥離液に対する耐性は架橋成分量すなわち架橋密度に関連していることが判明した．図6では圧縮特性は架橋密度と明らかに相関しており，架橋密度を上げるに従い弾性度，回復率は高くなることが明らかとなった．

### 3.4 リソグラフィー条件とカラムスペーサーの圧縮特性の相関

リソグラフィー条件はカラムスペーサーのサイズと形状に大きく影響し，その結果，形成されたカラムスペーサーの圧縮特性はリソグラフィー条件の影響を強く受ける．本項ではリソグラフィー条件のうちマスクギャップに焦点を当てて議論する．図7の光学シミュレーション結果より明らかのように，マスクギャップの設定により光学コントラストは大きく左

Table4 VHR Measurement results

Sample	Immersion in LC	VHR( 60 )
glass substrate with column spacer	50 , 2000h	99 .1%
glass substrate	50 , 2000h	99 .2%
LC itself	-	99 .1%

Glass substrate : 30mm×45mm  
 Cell gap : 5.5mm  
 Annealing : 100 /60min

VHR : Frame frequency : 16.7msec

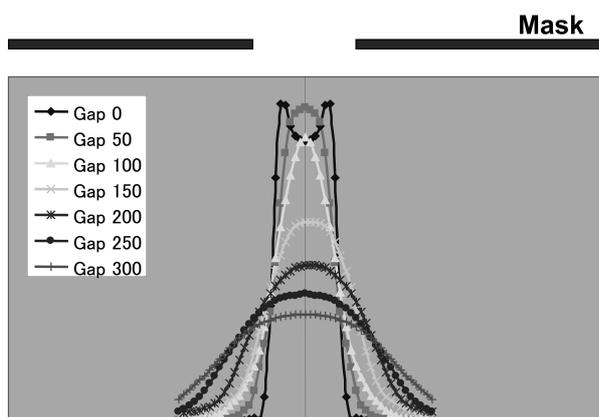


Fig. 7 Simulated optical intensity at 10µm CD about various mask gap over the range of 0-300µm.

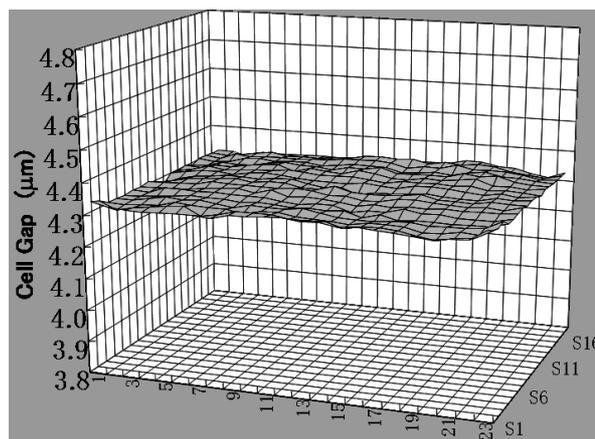


Fig. 9 Cell gap uniformity of model cell using 4.5µm height column spacer patterns.

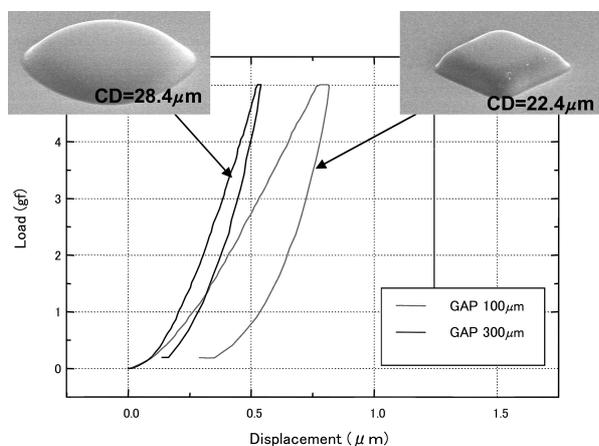


Fig. 8 Pattern shape and compression properties of obtained column spacers with mask gap of 100µm and 300µm, respectively.

右される。図8には実際にマスクギャップを変量し、各条件下で形成したカラムスペーサーの形状と特性を示した。例えば、ギャップ100ミクロンの場合には側壁が切り立った形状が得られ、CDは小さくなる。その結果圧縮変位量が大いソフトな圧縮挙動を示すこととなる。材料の物性のみならず、プロセス条件であるリソグラフィー条件設定によりカラムスペーサーの圧縮挙動を制御できる点は特筆すべき点といえる。

### 3.5 信頼性評価:液晶汚染性

カラムスペーサーから液晶中への成分の溶出の有無を検証するために液晶セルの信頼性テストを実施した。一般に極微量不純物の混入により液晶セルの性能は劣化するといわれている。電圧保持率 (VHR) はそのようなセルの劣化を検証するのに有用なパラメーターである。VHRが100%に近ければ近いほど液晶セルは優れた駆動をしていることを意味する。焼成したスペーサーフィルムを成膜したガラス基板を液晶中に浸漬し、2,000時間加熱処理をした後に、VHRを測定した。結果を表4に示す。アニール後のテストセルのVHRは99.1%と液晶のみでセル組みした測定値と同じ値を示した。このことから本実験で使用したカラムスペーサーからは液晶中への溶出汚染はほとんどなく、VHRの検出限界以下であることが明らかである。

### 3.6 信頼性評価:セルギャップ制御性

パネル基板面内において、不均一な分布になる可能性のあるピーススペーサーに比べて、カラムスペーサーは、セルギャップ精度の点で優れていると目されている。そこで、その優位性を確認するモデル実験を行った。感光性スペーサー溶液の塗布後の膜厚均一性およびセル組み後のセルギャップを測定したところどちらも図9に示すように0.2という優れた標準偏差を示した。

#### 4 結論

著者らは独自の分子設計に基づくネガ型感光性スペーサー材料系を提案した。この感光性材料系は、より精度の高いセルギャップ制御が求められる高品位パネルに適している。この感光性材料より形成されたカラムスペーサーパターンは、LCDパネル内の永久部材として以下に示すような優れた特性を示した。

- 1) 優れた耐熱性
- 2) 優れた機械強度
- 3) 優れた密着特性
- 4) 優れたセルギャップ制御性
- 5) 非液晶汚染性
- 6) 制御可能な圧縮特性

架橋構造の制御が上記のような優れた特性を得るために重要である。特に、所望の耐薬品性、圧縮特性を得るためには、樹脂構造より形成される架橋構造の制御が重要と思われる。

JSRIは上記コンセプトに基づく感光性材料を商品名オプトマーNNシリーズとして上市し、液晶産業に広く提供し続けている。今後もさらなる大型基板化、さらなる高品位パネルといった技術トレンドにマッチした新規なオプトマーNNシリーズを提供し続け、液晶産業の発展に貢献していきたいと考えている。

#### 発表先

The 22nd conference of Photopolymer Science and Technology( 2005 )

#### 引用文献

- 1) Isamu Makihira, Tomio Nagatsuka, Kazuaki Niwa and Hidetoshi Miyamoto, *Proceedings of The 9<sup>th</sup> International Display Workshops*, ( 2002 )A21.
- 2) M. Oh-e, M. Ohta, K. Kondo and Oh-hara, *15<sup>th</sup> ILCC*, K( 1994 )17.
- 3) Y. Koike, T. Kamada, K. Okamoto, et al, *SID Digest*( 1992 )798.
- 4) Y. Yamaguchi, T. Miyashita and T. Uchida, *SID 93Digest*( 1993 )273.
- 5) Hidefumi Yamashita, Taroh Hasumi, Toshihiko Koseki, Yoshinori Shomitsu and Yuhichi Momoi, *EKISHO*, Vol. 4, No. 1( 2000 )A3( in Japanese )
- 6) Shoji Ogasawara, *Seminar Text book*, " *Spacing Technology in LCD* " December, 12th( TEIS )( 2002 ) ( in Japanese )
- 7) K. Niwa, *Gijyutsu-Kikou Seminar Book*, October, 20th( 2003 ) 17( in Japanese )
- 8) K. Kojima, *Proceedings of The 10th International Display Workshops*, ( 2003 )605.
- 9) Masahiko Okamura and Hideo Ichinose, *EKISHO*, Vol. 6, No. 4( 2002 )A4( in Japanese )