

## 第7章 第5節「インクジェット技術のディスプレイへの応用における課題と対応」

富士ゼロックス株式会社 藤井 雅彦

### 7.5. はじめに

インクジェット技術による電子デバイスの製造(Printed Electronics)は、従来用いられていたパターンニング技術(フォトリソグラフィやスクリーン印刷等)に比べ、大面積への対応が容易、材料のムダが少ない、Flexible な基板を用いることができる、常温・常圧でのパターンニングが可能、マスクが不要(個別対応が可能)などの特徴により、古くから実用化に向けた研究・開発が行われてきた。インクジェット技術のディスプレイの分野での適用は、液晶ディスプレイ(LCD)におけるカラーフィルタや配向膜、導光板(マイクロレンズアレイ)作製への取り組みが古く、有機 EL(OLED)ディスプレイへの適用は 1990 年代後半から本格的な検討が始まった<sup>1,2)</sup>。

これまで(インクジェット)プリンタ用に開発されてきた各種インクジェット技術は、プリントヘッドからの液滴吐出欠陥や、メディアでの画像欠陥そのものを低減、なくすものだけでなく、その欠陥を画像上でいかに(人の眼に)見えにくくするかといったいわば”ごまかし”の技術開発も重要であり、様々なアプローチが製品(プリンタ)に採用されてきている。しかし、インクジェットによる電子デバイス製造(装置)においては、吐出欠陥やパターン欠陥はデバイスの品質低下や歩留まり低下に直接つながるため、プリンタ用技術開発以上に要求レベルが高くなり、また異なる対応策(技術開発)も必要になる場合がある。

本稿では主に OLED ディスプレイ製造にインクジェット技術を適用する場合を前提とし、課題や対応策を述べる。

#### 7.5.1. パターンニングにおける主な課題と対応策

##### ■塗布量の均一化

ピエゾインクジェット、サーマルインクジェットといった広く用いられているオンデマンド型インクジェット方式における吐出原理は極めてシンプルであり、このため吐出安定性(繰り返し吐出均一性)は非常に高いとされてきた。しかし、例えば OLED の発光層をインクジェットで形成する場合、これまで画像では許容されてきたわずかな吐出量の差も大きな輝度の差に表れ、ノズルごとの吐出量の差は”ムラ”などの欠陥につながる可能性がある。

プリントヘッドの出来上がり公差(例えばノズル寸法ばらつきなど)をより厳しくすることや、より寸法ばらつきを抑えられる製法(例えばノズルや流路をシリコン MEMS で形成するなど)も用いられているが、以下ではパターンニング方法やプリントヘッドの駆動方法により、塗布量の均一化を図る方法を説明する。

1 つの画素(ピクセル)への OLED 発光材料の塗布を複数のノズルを使って行うことで、ノズルごとの吐出量のバラツキを打ち消すことができる。すなわち 1 つの画素に必要な(合計)発光材料量を、複数のノズルからの吐出により充填することで、

ノズルごとに多少の吐出量のバラツキがあっても、画素ごとの合計発光材料量は平均化され、ばらつきは小さくなる。これは従来のプリンタでも用いられているマルチパスプリント法<sup>3)</sup>でのスジ消し効果とほぼ同じアプローチである。

さらに進んだ均一化の方法として、吐出量の異なる複数の駆動波形からの組み合わせにより、吐出滴量を揃える方法も提案されている<sup>4)</sup>。例えば V、V+dV、V-dV の 3 種の吐出量を実現する駆動波形を準備する。OLED ディスプレイのバンク内に Nd 個の液滴(発光材料)を塗布して発光部を形成する場合、最大、最小のトータル塗布量はそれぞれ(V+dV)\*Nd、(V-dV)\*Nd となり、その差は 2dV\*Nd となる。すなわち(2dV\*Nd)/dV+1=2Nd+1 の水準で合計塗布量を制御することができる。さらにこの操作を上記マルチパスプリントと併せて行うこともできる。

これに対し、ノズルごとに駆動波形を調整することでノズルごとの吐出量ばらつき自体を低減させようとするのが DNP(Drive per Nozzle)である<sup>5)</sup>。DNP を適用するには、あらかじめ全てのノズルについて実際の吐出量を測定する必要がある。様々な吐出量測定方法があるが、一般的に吐出量そのものの測定には時間がかかり、装置に組み込むことも難しい。そこで吐出インク滴画像(積算画像)面積から吐出量(体積)を推定することや、測定用に用意されたインクジェット専用メディア上のドット面積を測定することも行われている。また、吐出量(変化)と相関が高く、比較的装置上での測定が容易な液滴飛翔速度を測定することも行われている。いずれかの方法でノズルごとの吐出量測定値(推定値)から、ノズルごとに適用する駆動波形(電圧、波形の傾きや幅)を調整し、ノズルごとのばらつきを極めて小さくすることができる。

##### ■着弾位置ずれ補正

ノズルからの吐出方向性不良が生じた場合、基板上での(理想位置からの)着弾位置ずれ量はノズルから基板までの距離(TD)に依存する。通常プリンタでは紙の膨潤(カールやカクル)を考慮して TD は 0.6~1.2mm 程度になっているが、膨潤しない基板であれば TD を 0.1~0.5mm 程度まで短くすることができ、着弾位置ずれ量を低減させることができる。

また、プリントヘッドの吐出方向性不良が起きても液滴の着弾位置(発光部の位置)ずれをなくすため、バンク内を親液性、バンク周辺を撥液性に処理することで、多少の吐出方向性ずれがあっても表面エネルギーの差によってバンク内に液滴が収まるようにすることができる<sup>6)</sup>。

プリントヘッドから吐出させる発光材料を含む液滴により溶解する絶縁膜(PPMA)を形成し、ここに発光材料を吐出することで、絶縁材料にバンクを形成し、同時に発光部を形成する方法も提案されている<sup>7)</sup>。この方法ではあらかじめバンクを形成する必要もなく、またバンクと吐出位置合わせの必要もな

い。

■成膜の均一化

均一な塗布量を精度良く目的の位置に吐出しても、機能性液体による均一な膜が形成されるとは限らない。均一な膜とは、厚み、機能性材料の分布、そしてパターン(ドット)形状の均一性である。非浸透性の基板上で起こるコーヒーステイン(コーヒーリング)<sup>8)</sup>、バルジといった現象や、広がり速度や液滴同士の合体の不均一性により、均一な成膜が阻害されることがある。この不均一な成膜は(液体の溶媒が蒸発する)乾燥プロセス、すなわち乾燥手段、乾燥条件、基板表面条件、機能性液体の物性、組成に依存する。これら条件と成膜との関係について、観察<sup>9,10)</sup>やシミュレーションによる解析の結果は多く発表されているが、いかにしてこれらの条件を最適化し、均一な成膜を実現するかは、各社 K/H として情報を公開することは極めてまれである。

機能性液体組成による成膜の改善事例として、揮発速度の異なる 2 成分溶媒を用いることで、低沸点溶媒が瞬時に蒸発し、接触線が固定した時の液滴粘度が高まることでコーヒーリングを低減させた発表がある<sup>11)</sup>。これまでも溶媒沸点が低いほどコーヒーリングが発生しやすきことは知られているが、高沸点溶媒を用いると粘度も高くなり、インクジェットで吐出できない場合がある。そこで低沸点溶媒を加えた 2 成分溶媒にすることで粘度上昇を抑え、低沸点成分の蒸発初期に生じる溶媒濃度分布に起因した Marangoni 対流により溶質濃度を一様にし、高粘度の単一溶媒液にするものである。

液体中にセルロースナノファイバーを添加することで一様な乾燥プロセスを実現し、コーヒーリングの発生を防いだ報告もあるが<sup>12)</sup>、成膜後もセルロースナノファイバーは残るため、デバイス性能への影響を検討する必要がある。

OLED の発光バンク内に複数滴の液滴で発光層を形成する際、液滴同士の着弾間隔やタイミングを変えることで、均一成膜条件を見つけることに成功した事例もある<sup>13)</sup>。

7.5.2. プリントヘッドへの主な課題と対応策

■機能性液体との接液性と物性範囲

インクジェットプリンタで用いられるインクに比べ、ディスプレイを始めとする Printed Electronics で使われる(機能性)液体は、組成や物性が様々であり、これまでのプリンタ用に開発されたプリントヘッドのままでは正常な吐出、あるいは長期間における安定吐出ができないことがある。

図 1 はサーマルインクジェット、ピエゾインクジェットで吐出可能な物性範囲を示している<sup>14)</sup>。ピエゾインクジェットでも安定的に吐出可能な粘度の上限は 20mPa・s 程度である。100~200mPa・s 程度まで対応可能と謳うピエゾインクジェット方式のプリントヘッドもあるがノズル数が少なく、また駆動周波数が低いなど生産向きではない。図 1 に示すように静電吸引型など高粘度液体を噴射できるインクジェット方式もあるが、いずれもマルチノズル化が進んでおらず、生産性は低い。したがって現状では(ピエゾインクジェット、あるいはサーマルインクジェットで)吐出可能な物性範囲に液体の設計を行う必要がある。吐

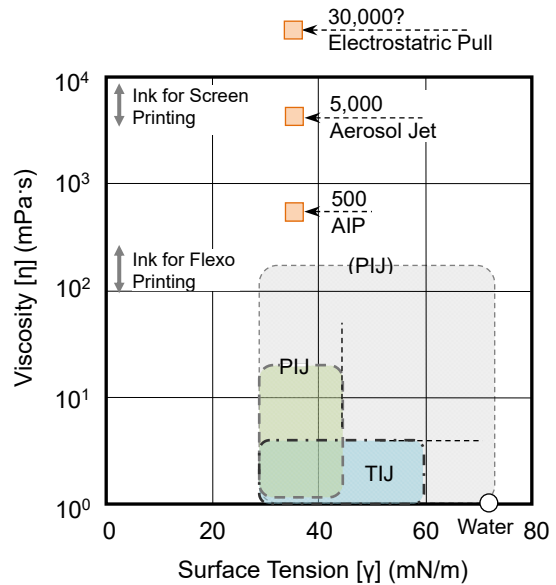


図 1 インクジェットで扱える液体物性範囲<sup>14)</sup>

出範囲に入るように液体の温度を上げることもできるが、温度上昇は機能性液体の劣化や後述する吐出欠陥を招く原因にもなる。

機能性液体との接液に関しては、部材として安定な SUS で全ての接液部を形成し、接着剤も使わないようにしたプリントヘッドがあり、pH2 から pH15 までの水素イオン指数範囲に対応するプリントヘッドも発表されている<sup>15)</sup>。

■吐出不良の原因と対応

吐出不良とは吐出量・速度の変化やばらつき、吐出方向性の変化やばらつきであり、ディスプレイの発光性能や信頼性に直接影響を及ぼす。

これら不良を引き起こす原因として、温度変化、気泡の発生、ゴミ付着、液体成分の凝集や沈殿などがある。それぞれの原因による不良の状態や対応策を記載する。

(a)温度

環境の温度変化、あるいは駆動によるプリントヘッド温度変化により吐出するインクの温度が変化する。インクの温度変化はインク物性(主に粘度)変化を起こしインク滴吐出状態を変える。温度変化(上昇)によって起こるインクからの気泡の析出が原因で吐出不良を引き起こすこともあるが、これについては後述する。

温度変化によるインク物性値の変化を受けにくくするため、インクタンクやヘッドを(室温より)高く維持することや、検出したインク温度から駆動波形を変えて一定のインク吐出量を維持することも行われている。

(b)気泡

気泡によるトラブルは大きく分けて 2 種類ある。1 つはプリントヘッド内の狭いインク供給流路中に滞在した気泡によりインク供給が妨げられる場合である。2 つ目はピエゾインクジェットの圧力室内で気泡が停滞すると、インク滴吐出のためのピエゾからの圧力波が気泡に吸収され減衰し、インク滴が吐出されない場合である。

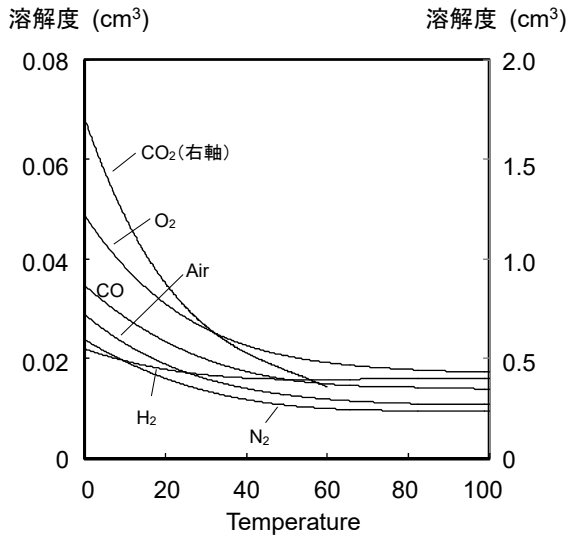


図2 各種気体の水への溶解度  
 (参考文献16記載の数値をグラフ化したもの)

気泡発生原因の1つは、インク中に溶存していた気泡の温度上昇による析出である。図2は各種気体の水への溶解度を示している<sup>16)</sup>。溶解度とは、1気圧の気体が1cm<sup>3</sup>の水に溶解する時の容積を、0°C、1気圧時の容積に換算した値である。インクの温度上昇によりインクに溶存している気体の運動エネルギーは大きくなり、インク中に溶存できる気体体積(溶解度)は液体の温度上昇とともに減少する。このためインクに溶解できない気体は気泡となってインク中に析出する。発生した気泡はさらにインクの温度上昇や整流拡散により成長する<sup>17)</sup>。

気泡が発生した場合の対処として、気泡を含んだインクを強制的にヘッドから排出するパーージが有効である。しかしパーージは大量のインクを消費するため、近年、図3に示すようにインク循環に対応した(帰還流路を備えた)プリントヘッドを導入した循環システム(図4)が採用され、気泡によるトラブルの未然防止、あるいは気泡除去が行われている。図4の循環路の途中で脱気システムを設置し、溶存気泡を除去して気泡析出を事前に防止する。また、気泡の浮力を利用して気泡をトラップする機能を持たせることもできる。

(c)ノズルからのインク蒸発

プリント休止中や、プリント中でもインク滴を吐出していないノズルから揮発性溶媒が蒸発し、ノズル内のインク粘度が上昇

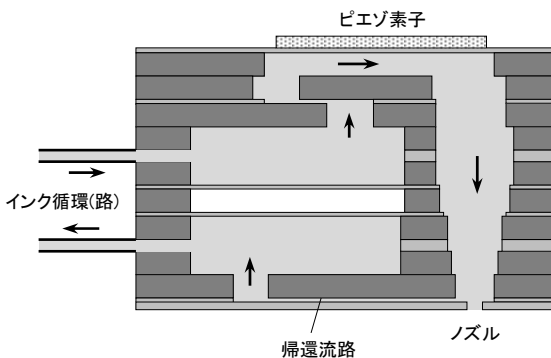


図3 インク帰還流路を備えたインクジェットヘッド

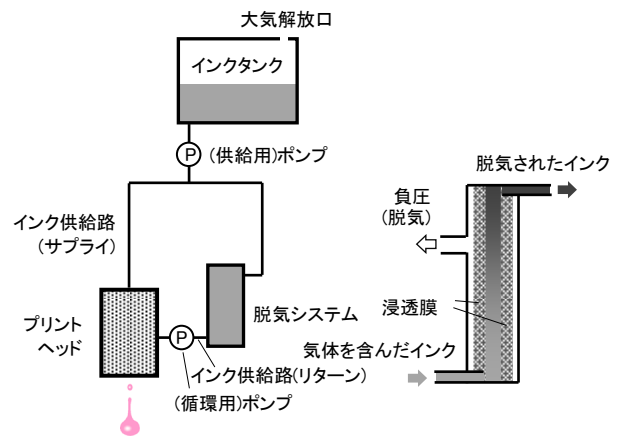


図4 インク循環経路と脱気システムの一例

する。前述したようにピエゾインクジェット、サーマルインクジェットでは安定吐出できる粘度上限があり、これを超えると吐出が不安定(低吐出速度、小インク滴量)になる。さらに粘度が上昇するとインク滴を吐出できなくなる。このため、粘度上昇による吐出不良が起きる前にダミージェットにより高粘度インクを排出する。ダミージェットで吐出できないまでに増粘、あるいは固化した場合には、パーージでインクを排出する。

プリント休止中にピエゾインクジェットのメニスカス揺動(吐出しない程度に小さくピエゾを振動させる)を実施すると、圧力室内のインクが攪拌されるため、水が蒸発してもノズル近傍のインク粘度の急激な上昇が抑えられる。このため吐出不良を起こすまでの時間を長くでき、ダミージェットの間隔を長くすることができる。

上述したインク循環において、図3に示すように帰還流路をノズル近傍に設置したヘッドでは、蒸発による粘度上昇の影響を小さくできる<sup>18)</sup>。

(d)フェースフラッディング(インク溢れ)

ノズルからインク滴が吐出された後、メニスカスはいったんノズル奥まで後退し、再び毛管力によりノズルまで復帰する(リフィル)。この際、復帰時のインクモーメントによりノズル外にメニスカスが盛り上がる(オーバーシュート)。通常はこの盛り上がりによりインクがノズル外に溢れることはないが、ノズル周囲に施された表面処理(撥水処理)膜の異常や、インク背圧の異常が起きると、オーバーシュートでノズル周囲にインクの溢れ出しが起き(フェースフラッディング)、ノズルを塞いだり、吐出インク滴を引っ張ることでインク吐出不良を引き起こす。一次的にはワイピングにより溢れたインクをノズル周囲から取り除くが、オーバーシュート時の溢れが起きる原因を取り除かなければ再発する。

(e)ゴミや固形物によるノズルの閉塞

ディスプレイへの応用ではクリーンルームでの製造が前提であり、環境ゴミ等のノズル面への付着は極めて少ないが、インク成分の一部が固化しノズルを塞ぐ、あるいはノズル周囲に付着するとインク滴の吐出状態を悪化させる。この場合はワイピングにより固形物を除去する。

(f)表面処理膜劣化、キズ

ワイピングの繰り返しにより表面処理膜の劣化が起こることがある。この場合、撥水性が落ちるため、前述したようにフェースフラッディングを引き起こしやすくなる。フェースフラッディングのような大きなインク溢れを起こさないまでも、メニスカス形状の変化を引き起こし、吐出方向性に影響を与える<sup>19)</sup>こともある。

表面処理の劣化を起こしにくいワイブ部材を選択することが必要であり、ゴムではなく、布(不織布)によりワイブを行うことも有効である。

#### (g)混入気泡

インク中からの気泡析出ではなく、衝撃等によりノズルから気泡が混入する場合がある。あるいはインク供給系の気体透過性の高いチューブや、ジョイントを通して外部から気泡が混入する場合がある。気泡がヘッド内に混入した場合にはパージにより気泡を取り除くか、インク循環システムの気泡除去チャンバーなどで取り除く。

#### 参考文献

- 1 R. F. Service, 「Patterning electronics on the cheap」, Science, 278, pp. 383-384 (1997)
- 2 R. F. Service, 「Self-assembled LEDs shine brightly」, Science 279, pp. 1135(1998)
- 3 藤井雅彦監修 日本画像学会編, 改訂インクジェット, 東京電機大学出版局 pp. 213 (2018)
- 4 S. Sakai et al., 「Precise Inkjet Fabrication for Large Size OLED Displays」, Proceeding of NIP25 and Digital Fabrication 2009, pp. 774-776 (2009)
- 5 小松克明他, 「ディスプレイ製造用高精度インクジェットヘッドの開発」, KONICA MINOLTA TECHNOLOGY REPORT VOL.3, pp. 129-132 (2006)
- 6 T. Shimada et al, Tech Digest of SID99, pp. 376 (1999)
- 7 R.Satoh et al., 「Top-emission organic lightemitting diodes with ink-jet printed self-aligned emission zones」, Jpn. J. Appl. Phys., 45, pp. 1829-1831 (2006)
- 8 R. D. Deegan et al., Nature, Vol. 389 ,pp.827 (1997)
- 9 山上達也, 「基板上のインク乾燥とドット形成の計測とシミュレーション」, 日本画像学会第 105 回技術研究会予稿集, pp. 51-56 (2009)
- 10 Dan Soltman, Inkjet-Printed Line Morphologies and Temperature Control of the Coffee Ring Effect, Langmuir 2008, 24, pp. 2224-2231 (2008)
- 11 金田昌之他, 「インクジェット製膜法における 2 成分溶媒の効果」, 化学工学論文誌, No. 33, Vol. 5, pp. 396-401 (2007)
- 12 Yuta Ooi et al., Suppressing the coffee-ring effect of colloidal droplets by dispersed cellulose nanofibers, SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ADVANCED MATERIALS, Vol. 18, No. 1, pp. 316-324 (2017)
- 13 Pallav Kant et al., POLED displays: Robust printing of pixels, Appl. Phys. Lett. 115, 163301 (2019)
- 14 藤井雅彦, 「インクジェット技術の進化の方向性 ~機能集中型による可能性の伸張と機能分担型による限界への挑戦~」, 日本印刷学会誌 第 48 巻 第 4 号, pp. 236-240 (2011)
- 15 Ty Chen, 「Inert Piezoelectric Inkjet Print Head Technology for AlkalineEtch Process in Solar Cell Fabrication」, Proceeding of NIP25 and Digital Fabrication 2009, pp. 635-638 (2009)
- 16 国立天文台編, 理科年表 2006(机上版), 丸善出版, 499 (2006)
- 17 気泡・ボイドの発生メカニズムと未然防止・除去技術, 技術情報協会 (2014)
- 18 Susumu Hirakata, 「Improvement of jetting reliability against ink viscosity increase by installation of an ink circulation path」, 日本画像学会 PPIC08 (2008)
- 19 長谷部恵, 「ノズルプレートの撥水膜劣化状態による吐出方向性発現メカニズム」, 日本画像学会 ICJ2017 (2017)