

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-279376

(P2005-279376A)

(43) 公開日 平成17年10月13日(2005. 10. 13)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

B05D 3/04

B05D 1/26

G02B 5/20

F I

B05D 3/04

C

B05D 1/26

Z

G02B 5/20

101

テーマコード (参考)

2H048

4D075

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2004-94759 (P2004-94759)

(22) 出願日 平成16年3月29日 (2004. 3. 29)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 岡村 昌紀

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 中原 敏典

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 小林 裕史

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

Fターム(参考) 2H048 BA43 BA45 BB02 BB42

最終頁に続く

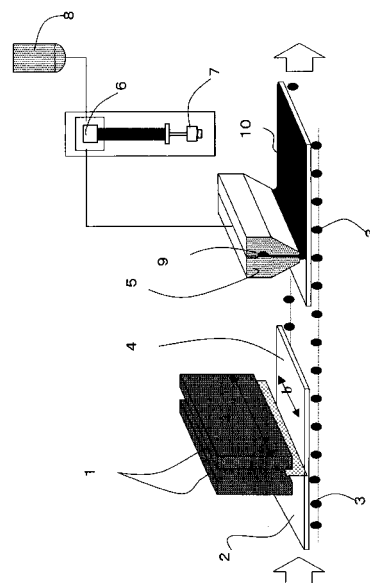
(54) 【発明の名称】 塗膜形成方法、および液晶表示装置用カラーフィルタの製造方法

## (57) 【要約】

【課題】基板上に塗液を均一に塗布する際に、塗布ムラの発生しない塗膜の形成方法、塗膜形成装置を提供する。また、かかる塗膜形成方法および装置を用いたカラーフィルタの製造方法と、そのカラーフィルタを用いたカラー液晶表示装置を提供する。

【解決手段】基板上に塗膜を形成する方法であって、前記塗膜形成前の基板上を、少なくとも基板の幅よりも広い処理幅を有する大気圧プラズマ装置で大気圧プラズマ処理した後、塗液を塗布したことを特徴とする塗膜の形成方法。

【選択図】図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

基板上に大気圧プラズマ処理を行った後に塗膜を形成する方法であって、基板の幅よりも広い処理幅を有する大気圧プラズマ装置で大気圧プラズマ処理を行った後に、塗液を塗布することを特徴とする塗膜の形成方法。

**【請求項 2】**

大気圧プラズマ装置が、反応器で生成したプラズマをスリット状の吹き出し口より吹き出して基板にプラズマ処理を行う装置であり、かつ吹き出し口または基板の少なくとも一方を相対的に移動させることで、基板の全面を大気圧プラズマ処理することを特徴とする請求項 1 記載の塗膜の形成方法。

10

**【請求項 3】**

塗液の塗布装置が、塗液供給装置により塗液タンクから口金に塗液を供給し、口金または基板の少なくとも一方を相対的に移動させることにより、前記基板の表面に塗液を塗布する枚葉塗布装置であることを特徴とする請求項 1 もしくは 2 記載の塗膜の形成方法。

**【請求項 4】**

大気圧プラズマ処理後、30 分以内に塗液を塗布することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の塗膜の形成方法。

**【請求項 5】**

大気圧プラズマを吹き出す吹き出し口と、基板との間隔が 1 ~ 10 mm の範囲内であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の塗膜の形成方法。

20

**【請求項 6】**

大気圧プラズマ処理後の基板を、冷却した後、塗液を塗布することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の塗膜の形成方法。

**【請求項 7】**

大気圧プラズマ装置の処理ガスが窒素と酸素もしくは空気の混合ガスであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の塗膜の形成方法。

**【請求項 8】**

大気圧プラズマの吹き出し角度が、基板に対して 45° ~ 135° の間であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の塗膜の形成方法。

**【請求項 9】**

大気圧プラズマ処理前または / および処理後に基板の除電を行うことを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の塗膜の形成方法。

30

**【請求項 10】**

大気圧プラズマ処理を実施する際の基板の温度が 10 以上 150 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の塗膜の形成方法。

**【請求項 11】**

大気圧プラズマ処理後の基板を、洗浄液を用いて洗浄した後、塗液を塗布することを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の塗膜の形成方法。

**【請求項 12】**

請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の塗膜の形成方法を用いることを特徴とするカラーフィルタの製造方法。

40

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、基板への塗膜の形成方法に関し、基板上に塗液をムラなく塗布するための塗膜形成方法に関する。例えば半導体製造分野のフォトレジスト塗布や、光学フィルタ製造分野の紫外線吸収層塗布など液体状の塗液を基板表面に薄く均一に塗布する分野に関する。中でも液晶ディスプレイ用のカラーフィルタを製造する工程において、基板上に様々な塗液を均一に塗布する際の、塗布ムラ防止に好適である。

**【背景技術】**

50

## 【 0 0 0 2 】

従来から、光学フィルタ用のプラスチック基板や、液晶ディスプレイ用のアレイ基板、カラーフィルタ基板などの各種基板上に、様々な塗液を均一に塗布することが強く要求されている。工業的にこのような基板に塗膜を形成するためには、基板を1枚ずつコートに供給し、塗液を塗布し、乾燥などの次工程に搬送する枚葉塗布方式を採用することが一般的である。中でも液晶ディスプレイに用いられるカラーフィルタは、各種塗液を透明基板上に塗布する工程を繰り返して製造されており、かつその塗液塗布精度がカラーフィルタにおいては液晶ディスプレイの表示性能に直接影響を与えるため、より均一で塗布ムラのない塗膜形成方法が求められている。

## 【 0 0 0 3 】

このカラーフィルタは液晶ディスプレイをカラー化するために用いられるフィルターであり透明基板上に形成された光の3原色からなる画素により構成される。この3原色としては、加色混法によりカラー表示を行う場合には、赤(R)、緑(G)、青(B)の3原色が選ばれ、減色混法によりカラー表示を行う場合には、シアン(C)、マゼンタ(M)、イエロー(Y)の3原色が選ばれる。

## 【 0 0 0 4 】

カラーフィルタの製造工程は、まずガラス等の透明基板上に真空成膜法等を用いてクロムを成膜した後、フォトレジストを塗布し、フォトマスクを配置して露光、現像、クロムエッチング、フォトレジスト剥離を行い、パターン状のブラックマトリックスを形成する。しかし最近では地球環境への影響を考慮して、有害なクロムを使用せず遮光性樹脂をブラックマトリックスとして使用する樹脂ブラックマトリックス(BM)が開発・生産されている。この樹脂ブラックマトリックスは後述する着色層と同様に、基板全面に遮光性樹脂ペーストを塗布した後、露光・現像を行い形成する。

## 【 0 0 0 5 】

次にブラックマトリックスの上から、1色目の着色材料を塗布した後、材料が非感光性の場合にはその上にフォトレジスト被膜を形成した後に、また材料が感光性の場合にはそのままか、あるいはポリビニルアルコールなどの酸化遮断膜を形成した後に、フォトマスクを配置して露光、現像を行い、その後必要に応じてフォトレジストまたは酸素遮断膜を除去してパターンニングされた着色層を形成する。その後同様にして2色目以降のカラーパターンを形成し、カラーフィルタを構成する各着色層がパターン形成される。

## 【 0 0 0 6 】

そして最後に液晶駆動用の電極として用いられる透明導電膜をカラーパターン上に形成する工程を経てカラーフィルタが完成する。このとき、カラーパターンと透明導電膜の間に、画素の保護やカラーパターンの平坦化を目的として、透明有機高分子材料からなるオーバーコート層を塗布する場合もある。

## 【 0 0 0 7 】

このようにカラーフィルタは、ガラス基板やガラス基板上に形成した樹脂膜・金属膜上に、着色層やフォトレジスト・オーバーコートを形成するための様々な塗液を均一に塗布する工程を繰り返し製造される。このときの塗液の塗布方法としては、スピンコート、ロールコート、バーコート、スリットダイコートなど各種方式が広く用いられている。

## 【 0 0 0 8 】

スピンコート法は半導体ウエハへのフォトレジスト塗布に広く用いられている方式であり、回転する基板の中央に塗液を滴下することで塗膜を形成する方式である。この方法は基板の全範囲にわたって膜厚を精度良く均一化できる長所があるものの、所定の膜厚を得るための塗液の使用量が著しく多く、不経済である。また基板のエッジ部、裏面に塗液が付着したり、装置内に飛散した塗液がゲル化あるいは固化化することがあり、工程の安定性、クリーン化に欠け、塗布製品の品質低下の原因になる恐れもある。

## 【 0 0 0 9 】

ロールコート法は、ゴムロールを介して塗液を基板に転写する方法であり、長尺の基板、ロール状に巻き取られた基板への塗布を行うことができる。しかし、塗液が空気に曝さ

10

20

30

40

50

れる時間が長く、塗液の吸湿、酸化による変質が起こりやすいのみならず、異物の混入も発生しやすい問題もある。

【 0 0 1 0 】

バーコータ法は、ロッドに細かいワイヤを巻いたバーを用いて基板に塗液を塗布する方法である。この方法では、ロッドに巻かれたワイヤが基板に接するため塗膜のスジが入りやすいという問題がある。

【 0 0 1 1 】

そこでこれら問題点を解決する方法として、スリットダイコータ法が知られている（例えば特許文献 1、特許文献 2、特許文献 3 参照）。特に近年の基板の大型化に伴い、スリットダイコータ法は、品質・経済性に優れる方法として採用が広まっている。スリットダイコータ法は、ダイコータの口金に設けられたスリットから塗液を吐出して、口金と一定の間隔を保って相対的に走行する基板との間に塗液ビードと呼ばれる塗液の溜まりを形成し、この状態で基板の走行に伴って塗液を引き出して塗膜を形成する方式である。そして、塗膜形成により消費される塗液と同量の塗液をスリットから供給することにより塗膜を連続的に形成すれば、形成された塗膜は膜厚の均一性をかなり高精度に達成できる。この方法は塗液の無駄が殆どなく、スリットから吐出されるまで塗液送液経路が密閉されているので、塗液の変質、異物の混入を防止でき、得られる塗膜の品質も非常に高くなる。

【 0 0 1 2 】

ところで、これら塗液を塗布する際には、基板の表面状態が重要になる。基板表面が汚染されていたり、表面に異物が付いていた場合、その箇所で塗液のハジキやムラが発生し塗膜の品質が著しく低下するからである。特にスリットダイコータ法は口金と基板との間に塗液ビードを形成するため、基板表面に異物が付着したり、表面状態にバラツキがある場合などは、塗布中の塗液ビードの安定性が低下し、その結果、ハジキやムラなど塗布ムラを発生しやすい問題がある。そのため一般的には塗布前洗浄装置により基板の塗布面を洗浄した後、塗液の塗布を実施している。

【 0 0 1 3 】

この塗布前洗浄方法としては大別すると洗浄液を用いた湿式洗浄と乾式洗浄とに分けることができる。湿式洗浄は薬品水溶液、有機溶剤、界面活性剤、洗浄剤溶液、イオン水、オゾン水、水などの液体の洗浄液を使用しておこなう洗浄である。これら洗浄液を洗浄すべき基板や汚染物質などにより適宜選択するとともに、物理的洗浄方法と組み合わせて使用する。物理的洗浄方法としては、回転するブラシに洗浄液をかけながら被洗浄面に押し当ててこすり洗いをするブラシ洗浄、ノズルから洗浄液を噴射して被洗浄面にあて表面汚れを剥離するとともに洗い流すジェットスプレー洗浄、洗浄液に浸漬した被洗浄物に超音波をあてキャビテーションにより付着物の剥離や汚れの洗浄液への溶解分散を促進して洗浄をおこなう超音波洗浄、1 MHz 前後の周波数帯域の超音波により振動加速度を洗浄液の分子に与えて被洗浄面を洗浄するメガソニック洗浄などが一般的に使用されている。しかしこれら湿式洗浄はいずれの方式においても、基板表面のパーティクルの除去には効果があるものの、基本的には基板表面に付着した異物を取り除くことを主目的としており、塗布性を向上させるための表面の洗浄・改質には物足りない状況である。

【 0 0 1 4 】

そこで洗浄性の向上のため、乾式洗浄を実施し、基板表面を洗浄する方法が提案されている。乾式洗浄としては例えば、真空中でのプラズマ放電により被洗浄面をアッシングして汚れを除去するプラズマ洗浄、紫外線のエネルギーを利用して有機物の化学結合を切断するとともに空気中の酸素を励起しこの励起酸素により汚れを分解する紫外線オゾン洗浄などがあり、なかでも中心波長が 172 nm のエキシマランプを用いた紫外線オゾン洗浄は、従来の低圧水銀ランプを用いた場合より高密度で励起酸素を生成できるため高速洗浄として用いられている。しかしながら前記プラズマ洗浄においては減圧下で行うため真空ポンプやチャンバーなどの真空設備が必要であり装置が大型化し製造コストが高くなること、また例えば基板上に樹脂膜がパターン化されている場合などはパターン部分にプラズマが集中し、基板にダメージを与えてしまうなどの問題が存在する。また紫外線オゾン洗

10

20

30

40

50

浄は効果を高めるためには長時間の処理が必要であるが、長時間の処理を実施した場合、例えば着色層の変色などのように、カラーフィルタを構成する有機高分子層の品質に悪影響を及ぼす問題点が存在する。

【 0 0 1 5 】

そこで本発明者らは、これら問題点を解決するために、基板の洗浄方法として、大気圧プラズマを基板表面に曝すことにより洗浄を行う方法の検討を進めてきた（例えば、特許文献 4、特許文献 5 参照）。その結果、カラーフィルタ表面の洗浄に加え、残渣の除去や、有機汚染物の除去も達成し、樹脂膜間の密着性の向上など大幅な洗浄性の向上を達成することができている。

【 0 0 1 6 】

しかしながら近年、液晶テレビや動画対応の携帯電話用画面など液晶ディスプレイの高性能化・高精細化が急速に進んでおり、それに伴って液晶ディスプレイの品位に影響を与える各種塗液の塗布均一性の要求もより高まってきている。中でもカラーフィルタの着色層は人間の目で直接観察するため、微少なムラも、液晶ディスプレイの表示不良の原因となる。さらに、液晶 TV に代表されるように液晶ディスプレイの大画面化が進み、カラーフィルタを作成するガラス基板のサイズも 1 m 角を超えるサイズにまで大きくなっている。その結果、現状の設備・条件では基板全面に塗布ムラのない塗膜を形成することが、ますます難しい状況になってきている。

【特許文献 1】特開平 5 - 1 1 1 0 5 号公報

【特許文献 2】特開平 5 - 1 4 2 4 0 7 号公報

【特許文献 3】特開平 6 - 3 3 9 6 5 6 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 2 - 2 8 2 8 0 7 号公報

【特許文献 5】特開 2 0 0 3 - 2 9 4 9 3 1 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 7 】

本発明は、かかる従来技術の課題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、基板上に塗液を塗布する際の塗布ムラを防止できる塗膜形成方法、およびかかる塗膜形成方法を用いた塗布ムラのない液晶表示装置用カラーフィルタの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 8 】

前記問題点を解決するために、本発明の塗膜形成方法は以下の構成をとる。

( 1 ) 基板上に大気圧プラズマ処理を行った後に塗膜を形成する方法であって、基板の幅よりも広い処理幅を有する大気圧プラズマ装置で大気圧プラズマ処理を行った後に、塗液を塗布することを特徴とする塗膜の形成方法。

( 2 ) 大気圧プラズマ装置が、反応器で生成したプラズマをスリット状の吹き出し口より吹き出して基板にプラズマ処理を行う装置であり、かつ吹き出し口または基板の少なくとも一方を相対的に移動させることで、基板の全面を大気圧プラズマ処理することを特徴とする ( 1 ) 記載の塗膜の形成方法。

( 3 ) 塗液の塗布装置が、塗液供給装置により塗液タンクから口金に塗液を供給し、口金または基板の少なくとも一方を相対的に移動させることにより、前記基板の表面に塗液を塗布する枚葉塗布装置であることを特徴とする ( 1 ) もしくは ( 2 ) 記載の塗膜の形成方法。

( 4 ) 大気圧プラズマ処理後、30 分以内に塗液を塗布することを特徴とする ( 1 ) ~ ( 3 ) のいずれかに記載の塗膜の形成方法。

( 5 ) 大気圧プラズマを吹き出す吹き出し口と、基板との間隔が 1 ~ 10 mm の範囲内であることを特徴とする ( 1 ) ~ ( 4 ) のいずれかに記載の塗膜の形成方法。

( 6 ) 大気圧プラズマ処理後の基板を、冷却した後、塗液を塗布することを特徴とする ( 1 ) ~ ( 5 ) のいずれかに記載の塗膜の形成方法。

(7) 大気圧プラズマ装置の処理ガスが窒素と酸素もしくは空気の混合ガスであることを特徴とする(1)~(6)のいずれかに記載の塗膜の形成方法。

(8) 大気圧プラズマの吹き出し角度が、基板に対して $45^{\circ}$ ~ $135^{\circ}$ の間であることを特徴とする(1)~(7)のいずれかに記載の塗膜の形成方法。

(9) 大気圧プラズマ処理前または/および処理後に基板の除電を行うことを特徴とする(1)~(8)のいずれかに記載の塗膜の形成方法。

(10) 大気圧プラズマ処理を実施する際の、基板の温度が $10^{\circ}$ 以上 $150^{\circ}$ 以下であることを特徴とする(1)~(9)のいずれかに記載の塗膜の形成方法。

(11) 大気圧プラズマ処理後の基板を、洗浄液を用いて洗浄した後、塗液を塗布することを特徴とする(1)~(10)のいずれかに記載の塗膜の形成方法。

(12) (1)~(11)のいずれかに記載の塗膜の形成方法を用いることを特徴とするカラーフィルタの製造方法。

#### 【発明の効果】

##### 【0019】

本発明によれば、基板上に塗液を塗布する方法において、塗膜の塗布均一性を向上させ、反射ムラ、ピン跡などの塗布ムラの発生を防止することができる。

特に液晶表示装置用カラーフィルタの製造工程において本発明を活用することにより、カラーフィルタの品質・歩留まりを向上できるだけでなく、例えばテレビなど近年大型化が進んでいる大画面液晶表示装置において画面の左右や上下さらには部分的なカラーフィルタ起因のムラの発生を防止することができ、より高品位の映像を表示することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0020】

本発明は塗膜形成前の基板表面を、基板の幅よりも広い処理幅を有する大気圧プラズマ装置で大気圧プラズマ処理を行った後に、塗膜の塗布を実施する。

##### 【0021】

ここで大気圧プラズマとは、特別な真空装置を使用することなく、大気圧下(常圧下)もしくは大気圧近傍下で生成したプラズマであり、大気圧プラズマ処理とは前記大気圧プラズマ中の励起されたイオン・原子などを非処理基板に曝すことにより基板表面を洗浄・改質する方法である。大気圧プラズマ装置は大気圧プラズマを生成するための装置であり、処理幅とは生成した大気圧プラズマを被処理基板に曝すことのできる処理範囲のことである。

##### 【0022】

大気圧プラズマの生成および大気圧プラズマ処理方法は特に限定されないが、供給された気体に直流の高電圧もしくは高周波電圧もしくはパルス電圧を印可してプラズマを発生させ、そのプラズマにより励起された前記気体を基板自体もしくはその表面に曝す方法が一般的である。このとき供給気体は、処理ガスもしくは処理ガスと反応ガスの混合気体を用いることが放電を安定させるために好ましい。本発明における処理ガスは、例えば不活性ガスのヘリウム、アルゴン、ネオン、クリプトンなどを使用することができ、中でも放電の安定性や経済性を考慮してヘリウムもしくはアルゴンを使用することが好ましい。またさらにガスの経済性を考慮に入れて、不活性ガスの代わりに窒素や空気を処理ガスとして用いるのも本発明において好適である。一方、反応ガスは処理を行う基板表面の材質、表面状態およびプラズマの放電状態により酸素、空気、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ などのガスを任意に選択することができる。もちろん本発明においては不活性ガスのみ、もしくは反応性ガスのみで処理することもできる。

##### 【0023】

本発明における大気圧下もしくは大気圧近傍の圧力としては、特に限定はされないが好ましくは $0.9 \sim 1.05 \text{ atm}$ の範囲である。本発明における大気圧および大気圧近傍とは、チャンバーなどにより外圧を完全に遮断し、真空ポンプや加圧器など減圧や加圧のための特別な圧力調整装置を使用して真空および加圧状態を作り出す必要のない範囲の圧力である。例えば大気圧中でプラズマ処理をおこなっている基板の近傍に、処理に使用し

10

20

30

40

50

たガスや処理により発生したパーティクルを取り除くための排気ファンや送風ファンを取り付けることも本発明においては好ましく、そのときの圧力は大気圧近傍の圧力となる。

【0024】

大気圧プラズマの曝露方法としては、基板を直接大気圧プラズマを生成する電極間へと搬送して大気圧プラズマ処理を実施する直接方式、大気圧プラズマ発生部にて生成された活性種を、ガスなどで基板へと導き処理を行う間接方式いずれの方法も好適に採用することができる。しかし前者の直接方式においては基板表面に突起が存在した場合や、例えば基板内部もしくは表面に金属が存在した場合など、部分的に強いプラズマが発生し、その結果処理にバラツキが発生したり、基板表面に放電痕などの電氣的なダメージを発生する恐れがある。それに対し、後者の間接方式は反応器で生成した大気圧プラズマをスリット状の吹き出し口より吹き出し基板に吹き付けて処理する方式であり、反応器または基板の少なくとも一方を相対的に移動させることで、基板の全面をプラズマ処理する。そのため電極間に基板を入れる前記直接方式と異なり、基板への電氣的ダメージが少なく本発明における大気圧プラズマ処理方式として最も好適に使用することができる。このときのプラズマの基板への吹き付け角度としては基板に対して垂直方向(90°)より吹き付けることが処理効果を最大限に発揮するため好ましいが、処理する基板によって垂直方向から45~135°の範囲で最適な角度を選択することができる。

10

【0025】

なお間接方式での大気圧プラズマ処理においては基板と反応器間の距離が重要になる。プラズマにより生成された活性種には寿命が存在するため、基板と反応器との距離が離れすぎると処理能力が著しく低下する。そのため基板とプラズマ吹き出し口との距離関係にはある制約が生じ、好ましくは吹き出し口と基板間の距離は30mm以内であり、より好ましくは10mm以内である。ただし、吹き出し口とプラズマとの距離が近づきすぎると基板が反応器と接触し、基板にキズを発生させる恐れがあるため、搬送系のマージンを考えて1mm以上の距離を空けることが好ましい。なおこのプラズマ処理の処理回数は生産性を考慮に入れると1回で実施することが好ましいが、より処理効果を高めるために複数回繰り返すことや、プラズマ装置を複数台使用することも、もちろん可能である。

20

【0026】

本発明において課題である塗布ムラの防止のためには、基板全面なかでも塗液を塗布する範囲全面を均一に大気圧プラズマ処理する必要である。そのため、本発明で使用する大気圧プラズマ装置は少なくとも基板の幅よりも広い処理幅を有する必要がある。これは基板に対して大気圧プラズマ装置の処理幅が狭い場合、基板全面を処理するためには、大気圧プラズマ装置を複数台並べて設置して処理を行う、もしくは、基板をXYステージなどの搬送装置上に設置した後、ステージをXY方向に移動させ基板全面をスキャンし基板全面の処理をおこなうことになる。しかしいずれの場合においても、処理の際の位置ズレなどにより基板内に処理されない箇所が発生する恐れがあるため、処理幅の一部分を重ね合わせてプラズマ処理を実施し、ズレに対するマージンを確保することが必須である。しかしながらこの重ね合わせ部はプラズマ処理が2回行われたことになるため、通常の処理部と比較し基板の洗浄・改質効果が強くなる。そのため1回処理部と2回処理部(重なり部)とでは基板の表面状態が異なり、その結果塗液を塗布する際の塗布性にも差が生じ、塗布ムラが発生する。つまり本発明の塗布ムラ防止のためには、基板内に大気圧プラズマの処理回数が異なる箇所が生じることは塗布ムラが生じるため好ましくなく、少なくとも処理する基板の幅よりも広い処理幅を有する大気圧プラズマ装置を用いて、基板表面の処理を実施し、基板内に大気圧プラズマ処理の回数が異なる箇所が存在することを防止する必要がある。

30

40

【0027】

ここで本発明における基板の幅とは、例えばカラーフィルタ用方形ガラス基板の場合、基板の短い方の辺(短辺方向)の幅(長さ)で定義することができる。ガラス基板のサイズは様々であるが、例えば第2世代と呼ばれるサイズ370mm×470mm×厚み0.5mmの基板では短辺方向の370mmを基板の幅と呼んでいる。また第5世代と呼ばれる

50

サイズ1200mm×1300mm×厚み0.7mmの基板では短辺方向の1200mmを本発明では基板の幅と呼んでいる。これは少なくとも基板の幅よりも広い処理幅を有する大気圧プラズマ装置を用いることにより、基板全面を大気圧プラズマ処理した際に、面内に前記重なり部のような処理回数が異なる箇所が発生することのないように、大気圧プラズマ処理ができ、塗布ムラの発生を防止することができるからである。なおもちろん方形以外の円状や楕円状、台形状など各種形状の基板にも本発明は好適に使用することができる。この際の基板の短辺方向の長さの定義としては、基板をはみ出さない範囲で、可能な限り短辺方向が短くなるような仮想方形で囲んだと仮定した場合の、仮想方形の短辺方向の長さで定義することができる。

#### 【0028】

本発明において基板に塗布する塗液は特に限定されるものではなく、半導体製造工程、液晶表示装置製造工程に用いられるフォトリソグレイストや、各種樹脂が好適に用いられる。中でも、カラーフィルタを構成する着色層、遮光層、オーバーコート層、スペーサー層などの樹脂材料が最も好適である。

#### 【0029】

カラーフィルタに用いられる樹脂材料としては、180℃以上のアニール処理でも軟化、分解、着色を生じない材料が好適であり、例えば、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、尿素樹脂、アクリル樹脂、ポリビニールアルコール樹脂、メラミン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂よりなる群から選ばれた少なくとも1つの樹脂が好ましく用いることができる。これらの樹脂は感光性または非感光性の材料が好ましく用いられ、中でも耐熱性、密着性に優れているポリイミド樹脂、アクリル樹脂もしくはエポキシ樹脂がより好ましく用いられる。この樹脂膜で如何なる種類の層を形成するかは特に限定されず、カラーフィルタを構成する遮光層（ブラックマトリックス層）、着色層、オーバーコート層、スペーサー層、土台層、アンダーコート層など各種層に好適に用いられる。

#### 【0030】

本発明で使用する基板は特に限定されないが、カラーフィルタに用いられる場合は、光線透過率が高く、機械的強度、寸法安定性が優れたガラスが最適であり、ソーダガラス、無アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、石英ガラスなどが好適である。他にポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂などのプラスチック板や、ロール状に巻き上げられたフィルムなども使用することができる。さらにカラーパターンの形成されたカラーフィルタに使用される場合、ガラスまたはプラスチック、フィルムの上にカラーフィルタの要求特性を満足させる各種樹脂膜や金属薄膜がパターン形成されたり、複合形成されたりするものも好適に使用することができる。

#### 【0031】

本発明で使用する基板の形状も特に限定されないが、例えばカラーフィルタに用いられる基板としては方形のガラス基板が一般的に用いられる。この時の基板サイズも特に限定されず、前記したように第2世代と呼ばれる370mm×470mm基板から、第5世代と呼ばれる1200mm×1300mm、さらには第7世代と呼ばれる2m角級の基板など各種サイズの基板を使用することができる。中でも本発明は塗布均一性を達成することが難しい第5世代以降の大型基板、特に塗布ムラに対する規格がより厳しい液晶テレビ用途の大型カラーフィルタ基板により好適に用いることができるが、特に限定されるものではない。なお基板厚みも特に限定はされず、例えばカラーフィルタの場合0.3～1.1mmまでの厚みのガラス基板が好適に用いられている。

#### 【0032】

本発明における塗液の塗布方法も特に限定はされず、前述したスピンコータ法、ロールコータ法、バーコータ法、ダイコータ法に加え、スプレーコータ法、ノズルコータ法など各種塗布方式を用いることができる。中でも基板の大型化に伴い、品質・経済性に優れる方法として採用されているスリットダイコータ法が本発明における塗布方法として最も好適に使用することができる。

10

20

30

40

50



## 【 0 0 3 3 】

本発明においては、特に限定はされないが、大気圧プラズマ処理から基板に塗液を塗布するまでの時間は可能な限り短くすることが、より一層塗布ムラを防止するために好ましい。これは大気圧プラズマ処理後の基板表面は、基板放置箇所の雰囲気によって、経時で変化するためである。そのため本発明においては基板を大気圧プラズマ処理した後、好ましくは30分以内に、更に好ましくは1分以内に塗液を塗布することが品質安定化のため好ましい。

## 【 0 0 3 4 】

また本発明においては、大気圧プラズマ処理後の基板の温度を冷却装置もしくは加熱装置により均一化した後、塗膜を形成することが好ましい。これは大気圧プラズマ処理により基板の温度が上昇するため、そのままの状態では塗布を行うと、大気圧プラズマ装置から塗布装置までの間の基板の温度変化により、基板内に温度差が生じ、その結果、塗布ムラが発生するからである。そのため本発明においては大気圧プラズマ処理後の基板を冷却装置にて冷却して安定化した後、塗膜を形成することが好ましい。冷却温度は特に限定はされないが、基板温度の安定化を考えると装置環境の温度(25程度)に同じにすることが装置を簡素化できるため経済性の面からも好ましい。このときの冷却装置は特に限定はされず、例えば平坦なプレートに基板を密着もしくは近接させて基板温度を下げるクーリングプレート方式や、狭いスリットからエアを吹き出して基板を乾燥するエアナイフ方式など各種冷却方式を採用することができる。さらに塗布装置をスリットダイコート法やロールコート法など平らなステージ上に乗せて塗布を行う塗布装置においては、そのステージに冷却機能を組み込むことも本発明においては好ましい。

## 【 0 0 3 5 】

本発明においては、大気圧プラズマ処理前もしくは/および処理後の基板の除電を行うことが好ましい。これは処理前の基板が静電気により帯電している場合、大気圧プラズマ装置と基板との間で異常放電が発生し、基板や装置にダメージが発生することがあるためである。特に間接式の大気圧プラズマ装置を用いた場合、処理効果を高めるため反応器と基板との間隔を1~10mmと狭くすることが好ましいが、間隔が狭くなるにつれ異常放電が発生しやすい状況となるため、除電を行うことがより好ましい。このときの除電装置としては特に限定はされず、イオナイザ、真空紫外線照射除電装置、軟X線照射除電装置など各種装置を使用することができる。

## 【 0 0 3 6 】

本発明においては、特に限定はされないが、大気圧プラズマ処理を実施する際の基板の基板温度は10~150の範囲が好ましく、より好ましくは25~100の範囲である。大気圧プラズマ処理は基板温度が高いほど効果を発揮するが、基板温度が150よりも高い場合、熱による基板の歪みが発生し、その結果、吹き出し口と基板との距離にバラツキが生じ塗布ムラの原因となったり、基板と吹き出し口とが接触しキズが入ったりする恐れがあるため好ましくない。また基板温度が10よりも低い場合は、大気圧プラズマ処理の処理効果を十分に発揮できないため、好ましくない。

## 【 0 0 3 7 】

本発明においては大気圧プラズマ処理後に洗浄液を用いた湿式基板洗浄を実施し、その後塗膜を形成することも、基板表面の洗浄性を高め、より一層塗布ムラの発生を防止するため好ましい。もちろん洗浄液での洗浄後の基板を大気圧プラズマ処理することも可能である。このときの洗浄液は特に限定されず、前述した酸性およびアルカリ性の薬液、薬品水溶液、有機溶剤、界面活性剤、洗浄剤溶液、イオン水、オゾン水、水などの各種洗浄液を用いることができる。また物理的洗浄方法も特に限定されず、前述したディップ法・スプレー法など各種洗浄方法を好適に使用することができる。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 3 8 】

以下本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【 0 0 3 9 】

10

20

30

40

50

## 実施例 1

幅 400 mm、長さ 500 mm、厚さ 0.5 mm の無アルカリガラス基板（日本電気硝子株式会社製、OA-10）上に、カーボンブラックからなる黒色顔料 5 g、ポリアミク酸からなるポリイミド前駆体溶液 25 g、N-メチル-2-ピロリドン 45 g およびブチルセロソルブ 14 g からなる溶剤を攪拌混合した黒色カラーペーストをスピンコート法で塗布した。次に 110 で 15 分加熱乾燥し、膜厚 1.5  $\mu$ m のポリイミド前駆体膜を得た。この膜上にポジ型フォトレジスト（東京応化株式会社製、OFP-800）をスピンコートし、80 で 20 分加熱乾燥して膜厚 1.0  $\mu$ m のレジスト膜を得た。次いで、フォトマスクを介して紫外線露光した後テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド 2.4 重量% の水溶液からなる現像液を用いて不要部分のフォトレジストおよびポリイミド前駆体膜をエッチング除去した後、残ったフォトレジストをメチルセロソルブアセテートにより除去した。これを 300 で 30 分加熱し、所定形状の遮光層を形成した。

## 【0040】

次に図 1 に示すように前記遮光層を形成した基板 2 の表面を、大気圧プラズマ装置 1 により大気圧プラズマ処理を行った。基板 2 は搬送コロ 3 上を図中の矢印の方向に搬送され、搬送ライン上に設置した大気圧プラズマ装置の反応器 1 から吹き出された大気圧プラズマ 4 を基板上に照射して処理を実施した。このときの大気圧プラズマ 4 の処理幅 a は 420 mm で、処理する基板の短辺方向の幅 b 400 mm よりも広い処理幅の装置を使用した。なお大気圧プラズマ装置は、株式会社イー・スクエア製の常圧プラズマチャンバー「アドマスター II」のダウンストリーム型を使用し、下記の条件で大気圧プラズマ処理を実施した。なお大気圧プラズマ処理前の基板はイオナイザ（キーエンス製 SJ-R060 図示しない）で除電を実施した。

## 【0041】

（プラズマ処理条件）

使用ガス : 酸素、窒素  
ガス混合比 : 酸素：窒素 = 1 万分の 1 : 1  
窒素ガス流量 : 200 リットル / 分  
プラズマ処理幅 : 420 mm  
プラズマ装置 - 基板間距離 : 4 mm  
プラズマ照射角度 : 90°  
基板搬送速度 : 3 m / 分  
基板温度 : 30

次に前記大気圧プラズマ処理後の基板 2 を搬送コロ 3 で、口金 5 の下に設置したステージ（図示しない）上に搬送した後、スリットダイコータ法により、基板上に非感光性赤色ペーストの塗布をおこなった。なおステージ上の基板温度は 25 になるように、ステージに冷却機能を組み入れて温度制御を実施した。また、大気圧プラズマ処理後、塗液塗布までの時間は 30 秒とした。塗液の塗布は、まず赤色ペーストを塗液タンク 8 に仕込み、予め口金 5 に至るまでの送液経路内を塗液で充満しておいた。塗液タンク 8 の下流に設けられた切替弁 6 を塗液タンク側に開くと同時に、切替弁の下流に設けられたマイクロシリンジポンプ 7（定量供給ポンプ）を 500  $\mu$ l / 秒の速度で吸引側に駆動して塗液を 3000  $\mu$ l 充填した後、切替弁 6 を口金側へと切り替えて、塗布に備えた。

## 【0042】

この状態において基板 2 を搬送し、口金 5 を所定位置まで下降させ、口金 5 の下降と実質的に同時にマイクロシリンジポンプ 7 を吐出側に駆動して塗液の吐出を開始し、スリット 9 の全幅にわたる塗液ビードが形成された後に基板 2 を搬送することにより塗布を実施した。この時の口金と基板間の間隔は 0.1 mm であり、塗膜形成に消費される塗液と口金のスリットから供給される塗液とを平衡させることにより連続して安定な塗膜 10 を基板上に形成した。そして、基板 2 が塗布終了位置に到達すれば、マイクロシリンジポンプ 7 の塗液吐出動作を停止し、次いで口金 5 を上昇させて基板から遠ざけることにより塗布を終了した。次にこの塗膜 10 を、110 で 15 分間乾燥させ、赤色塗膜を得た。この

時の塗膜の膜厚は  $1.3 \mu\text{m}$  であった。この塗膜を形成したガラス基板を蛍光灯下で目視にて観察したところ、透過光・反射光いずれの観察においても塗布ムラは観察されなかった。

#### 【0043】

なお、本実施例中で使用されるカラーフィルタ用非感光性赤色ペーストは次の方法で製造した。

#### 【0044】

A．ポリイミド前駆体 A - 1 の製法

3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、および、ビス(3 - アミノプロピル)テトラメチルジシロキサンを B L および NMP の混合溶媒中で反応させ、ポリイミド前駆体 A - 1 の溶液を得た。 10

#### 【0045】

B．オリゴアミック酸分散剤 A - 2 の製法

3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、無水ピロメリット酸二無水物、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、および、ビス(3 - アミノプロピル)テトラメチルジシロキサンを B L 溶媒中で反応させた後、2 - アミノアントラキノンで末端封止し、オリゴアミック酸分散剤 A - 2 の溶液を得た。

#### 【0046】

C．カラーフィルタ用非感光性赤色ペーストの製法

ホモジナイザー(日本精機製作所製)を用い、ガラスビーズ(東芝バロディーニ製 G B 737)を分散メディアとして、7000 rpm で30分間攪拌し、顔料分散液を得た後、希釈し、以下の組成の着色ペースト(固形成分濃度 5.1 wt %)を得た。本赤色ペーストの粘度は 23 mPa・s であった。 20

#### 【0047】

赤顔料 1 : Pigment Red 254	0.8 wt %	
赤顔料 2 : Pigment Red 177	0.3 wt %	
黄顔料 : Pigment Yellow 138	0.3 wt %	
分散剤 : オリゴアミック酸 A - 2	0.1 wt %	
樹脂 : ポリイミド前駆体 A - 1	3.6 wt %	
溶媒 : NMP、B L	94.9 wt %	30

次に赤色塗膜を塗布した基板上に前述したポジ型フォトレジストをスピンコートし、80 で20分加熱乾燥して膜厚  $1.0 \mu\text{m}$  のレジスト膜を得た。次いで、フォトマスクを介して紫外線露光した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド 2.4 重量%の水溶液からなる現像液を用いて不要部分のフォトレジストおよびポリイミド前駆体膜をエッチング除去した後、残ったフォトレジストをメチルセロソルブアセテートにより除去した。これを 300 で30分加熱し、所定形状の赤色着色パターンニング層を得た。

#### 【0048】

同様に緑・青色についても、塗布前の基板を大気圧プラズマ処理した後、スリットダイコータ法を用いて、全面に均一な塗膜を形成し、その後加熱乾燥を実施した。この塗膜についても同様に外観検査を実施したところ、塗布ムラなどの外観異常は観察されなかった。ここで緑色ペーストには、赤色ペーストで顔料をピグメントグリーン 36 にして固形成分濃度 10 % で粘度を 40 mPa・s に調整したもの、青色ペーストには、赤色ペーストで顔料をピグメントブルー 15 にして固形成分濃度 10 % で粘度を 50 mPa・s に調整したものをを用いた。 40

#### 【0049】

そして最後に透明導電膜である ITO をスパッタリング法で成膜し、カラーフィルタを作成した。カラーフィルタの外観検査を実施したところムラの発生もなく、基板内での色特性のバラツキもなかった。

#### 【0050】

実施例 2

実施例 1 と同様の方法において遮光層を形成したガラス基板 2 ( 4 0 0 m m × 5 0 0 m m × 厚さ 0 . 5 m m ) 上に、実施例 1 と同様の方法・装置を用いて大気圧プラズマ処理を実施した。このとき図 2 に示すように、大気圧プラズマ処理 1 後の基板 2 を搬送コ口 3 により洗浄装置に搬送し基板の洗浄を行った。洗浄装置は図 2 に示すようにアルカリ液を用いて洗浄を行う第 1 処理槽 2 0 と、純水によるリンスを実施する第 2 処理槽 2 1 と、液切りを行う第 3 処理槽 2 2 と、基板の乾燥を行う第 4 処理槽 2 3 により構成される。第 1 処理槽 2 0 は 3 0 0 c m、第 3 処理槽 2 2 は 1 0 0 c m の長さを有し、その他の処理槽はいずれも 2 0 0 c m の長さであった。基板搬送コ口 3 にて基板 2 は 3 m / 分の速度で洗浄装置内を搬送させた。

#### 【 0 0 5 1 】

10

アルカリ液としては 2 3 . 0 に調整した 0 . 8 % のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド ( T M A H ) を、洗剤シャワー 2 4 により基板裏表両面に供給しながら回転ブラシ 2 5 により洗浄を行った。洗剤シャワー 2 4 および後述する純水シャワー 2 6 は扇状に広がるノズルを用い、基板を搬送させたときに液が基板全面にかかるような配置とした。回転ブラシ 2 5 はナイロンのロールブラシを、基板の表裏用に 2 ずつ対向させて設置した。直径は 7 0 m m で全長は 4 0 0 m m のものを用い、回転数は 4 0 0 r p m、ブラシ間距離は上下とも 3 0 0 m m、ブラシ 2 5 の基板 2 への押し込み量はブラシを 0 . 5 m m 基板に押し込んだ状態になるように調整した。

#### 【 0 0 5 2 】

第 2 処理槽 2 1 においては基板表面に付着した、T M A H 液を除去するために、純水シャワー 2 6 にて基板 2 全面に純水を供給するとともに、5 k g / c m<sup>2</sup> の高圧純水を用いてすすぎ能力を高めた。

20

#### 【 0 0 5 3 】

次に第 3 処理槽 2 2 にて、上下に配したエアナイフ 2 7 により基板 2 表面の純水を吹き飛ばして基板表面を乾燥させた後、第 4 処理槽 2 3 にて遠赤外線のパネルヒータ 2 8 にて、温度 1 8 0 に加熱して基板を乾燥させた。

#### 【 0 0 5 4 】

次に処理槽 2 3 より排出された基板を、ステージ 2 9 にのせ、実施例 1 と同様のスリットダイコータ法を用いて、実施例 1 と同じ条件・材料にて基板表面上に赤色塗膜を塗布形成したところ、実施例 1 と同様に塗布ムラの発生もなく良好な塗膜が得られた。

30

#### 【 0 0 5 5 】

##### 比較例 1

実施例 1 と同様の方法で遮光膜を形成したガラス基板上に、処理幅が 2 1 0 m m であること以外は実施例 1 と同じ大気圧プラズマ装置を使用して大気圧プラズマ処理を実施した。このとき基板の短辺方向の幅 b 4 0 0 m m と比較しプラズマ処理幅が狭いために図 3 に示すように処理幅 c 2 1 0 m m の大気圧プラズマ装置 1 1 , 1 2 を 2 台設置し、基板の左右半分を別々の大気圧プラズマ装置で処理した。このとき図に示すように大気圧プラズマ装置 1 1 と 1 2 の処理幅の境界部 1 3 において大気圧プラズマ処理されない範囲が生じることを防止するため、大気圧プラズマ装置 1 1 と 1 2 の処理幅が 5 m m 重なり合うように装置を設置した。このときの大気圧プラズマ処理は以下の処理条件で実施した。

40

#### 【 0 0 5 6 】

##### ( プラズマ処理条件 )

使用ガス : 酸素、窒素  
 ガス混合比 : 酸素 : 窒素 = 1 万分の 1 : 1  
 窒素ガス流量 : 1 0 0 リットル / 分  
 プラズマ処理幅 : 2 1 0 m m  
 プラズマ装置 - 基板間距離 : 4 m m  
 基板搬送速度 : 3 m / 分  
 基板温度 : 3 0

次に大気圧プラズマ処理後の基板上に、実施例 1 と同様の赤色ペーストを実施例 1 と同

50

じスリットダイコータ、条件を用いて塗布した。

【 0 0 5 7 】

塗布した基板の表面を観察したところ、処理重なり部 1 3 において、約 5 m m のスジ状の塗布ムラが蛍光灯の透過・反射いずれの目視検査でも観察される問題が生じた。

【 0 0 5 8 】

比較例 2

大気圧プラズマ処理を実施しなかったこと以外は実施例 1 と全く同じ方法で、赤色塗膜の塗布を行ったところ、基板全面に塗膜の塗布ムラが発生した。

【 0 0 5 9 】

比較例 3

大気圧プラズマ処理を実施しなかったこと以外は実施例 2 と全く同じ方法で、赤色塗膜の塗布を行ったところ、基板の部分的に微少な塗膜の塗布ムラが発生した。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 0 】

【図 1】本発明に係る塗膜形成方法の一実施例を示す概略図である

【図 2】本発明に係る塗膜形成方法の一実施例を示す概略図である

【図 3】本発明に係る塗膜形成方法の一比較例を示す概略図である

【符号の説明】

【 0 0 6 1 】

1 : 大気圧プラズマ装置（反応器）

20

2 : 基板

3 : 搬送コロ

4 : 大気圧プラズマ

5 : 口金

6 : 切替弁

7 : マイクロシリンジポンプ

8 : 塗液タンク

9 : スリット

1 0 : 塗膜

1 1 : 大気圧プラズマ装置（反応器）

30

1 2 : 大気圧プラズマ装置（反応器）

1 3 : 処理重なり部

2 0 : 洗浄装置の第 1 処理槽

2 1 : 洗浄装置の第 2 処理槽

2 2 : 洗浄装置の第 3 処理槽

2 3 : 洗浄装置の第 4 処理槽

2 4 : 洗剤シャワー

2 5 : ブラシ

2 6 : 純水シャワー

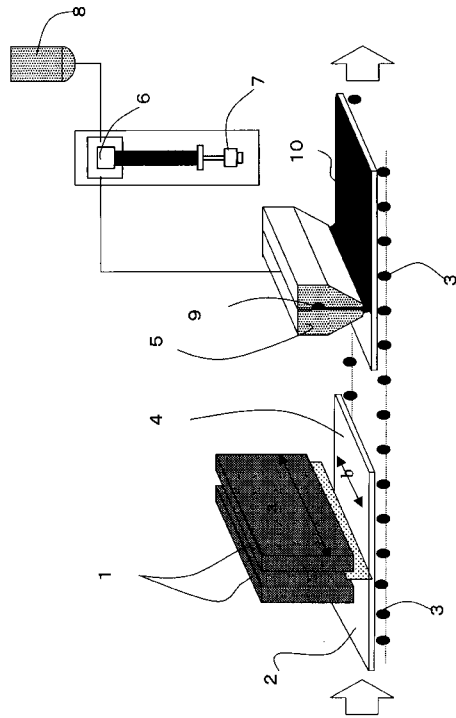
2 7 : エアナイフ

40

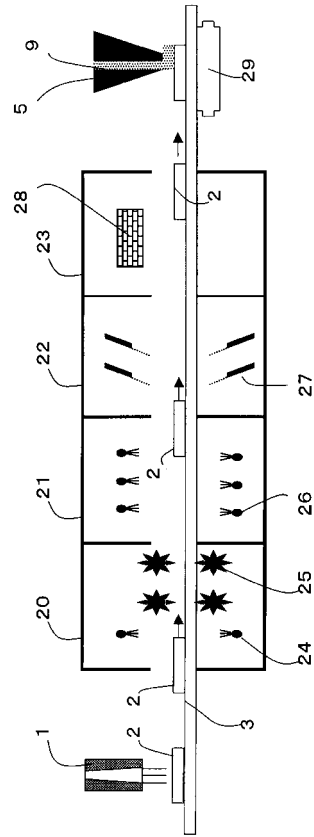
2 8 : I R ヒーター

2 9 : X Y ステージ

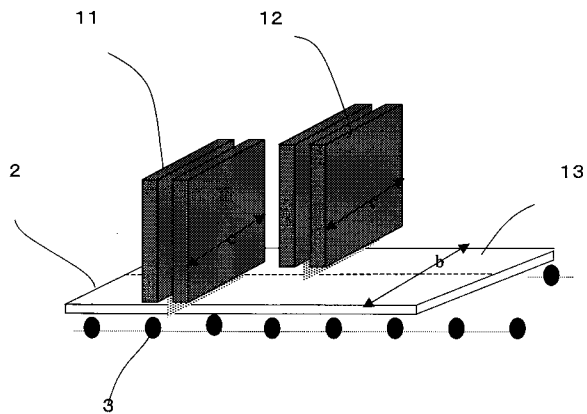
【図 1】



【図 2】



【図 3】



---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4D075 AC02 AC74 AC93 BB18Y BB45Y BB49Y BB57Y BB65Y BB93Y BB95Y  
CA48 CB07 DA04 DA06 DB13 DB43 DB48 DB53 DC24 EA07  
EA14 EA45 EB19 EB22 EB32 EB33 EB38 EB39 EB47 EC11  
EC17